

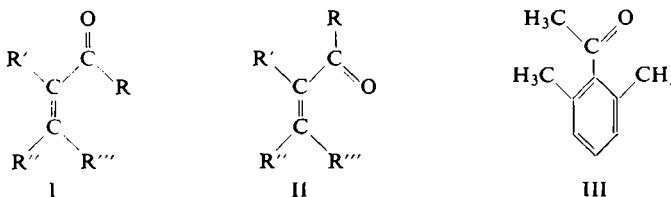
REINHARD MECKE und KLAUS NOACK

Strukturbestimmungen von ungesättigten Ketonen mit Hilfe von Infrarot- und Ultraviolettspektren

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg im Breisgau
(Eingegangen am 7. September 1959)

Absolute Intensitätsmessungen im IR- und UV-Spektrum ($\nu_{C=O}$, $\nu_{C=C}$ und K-Banden) bringen den Beweis, daß — entgegen der Ansicht BRAUDES — konjugiert ungesättigte Ketone *s-cis*-Konstellation besitzen, wenn die ebene *s-trans*-Form wegen sterischer Hinderung unmöglich ist.

Acyclische α,β -ungesättigte Ketone ($R, R', R'', R''' = \text{Alkylgruppen}$) können theoretisch in zwei ebenen Konstellationen vorliegen, die durch Drehung um die zentrale C—C-Einfachbindung ineinander übergehen. Bei der *s-trans*-Konstellation (I) liegen die Doppelbindungen parallel, bei der *s-cis*-Form (II) schließen sie einen Winkel von 60° ein¹⁾:



Wenn $R'' = H$ ist, sind an Stuart-Modellen beide Formen spannungsfrei zu realisieren. Dasselbe gilt auch für Aldehyde ($R = H$). Untersuchungen an Acrolein²⁾ und Butadien³⁾ haben gezeigt, daß die *s-trans*-Form um ca. 2 kcal stabiler ist als die *s-cis*-Form.

Sind aber R''' und R Alkylgruppen, so besteht zwischen ihnen bei der *s-trans*-Form eine sterische Hinderung; die ebene *s-cis*-Form bleibt jedoch spannungsfrei. Über die Frage, ob in einem solchen Fall das Molekül in der *s-cis*-Form oder in einer verdrehten „quasi-*s-trans*-Form“ vorliegt, existiert eine Kontroverse zwischen E. A. BRAUDE⁴⁾, der eine verdrehte *s-trans*-Form annimmt, und R. B. TURNER und D. M. VOITLE⁵⁾, die die *s-cis*-Form für bevorzugt halten. Beide stützen ihre Argumente im wesentlichen auf die UV-Spektren entsprechender Verbindungen.

Im UV-Spektrum zeigen nämlich α,β -ungesättigte Ketone und Aldehyde eine intensive Absorptionsbande im Bereich von 2100 bis 2500 Å ($\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang, sog.

¹⁾ R. S. MULLIKEN, Rev. mod. Physics **14**, 265 [1942].

²⁾ R. WAGNER, J. FINE, J. W. SIMMONS und J. H. GOLDSTEIN, J. chem. Physics **26**, 634 [1957].

³⁾ R. S. MULLIKEN, J. chem. Physics **7**, 12 [1939]; R. S. RASMUSSEN, D. D. TUNNICLIFF und R. R. BRATTEN, ebenda **9**, 432 [1943].

⁴⁾ E. A. BRAUDE, F. SONDHEIMER, W. F. FORBES, Nature [London] **173**, 117 [1954]; E. A. BRAUDE und D. J. TIMMONS, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3766.

⁵⁾ R. B. TURNER und D. M. VOITLE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1403 [1951].

K-Bande⁶⁾). Über die Abhängigkeit ihrer genauen Lage und Intensität von sterischer Hinderung und Alkylsubstituenten an der C=C-Doppelbindung liegen bereits zahlreiche Untersuchungen vor^{4,5,6)}, die zur Diskussion benutzt wurden. Während aber Unterschiede der UV-Absorption auf Änderungen sowohl des Elektronengrund- als auch des angeregten Zustandes oder beider beruhen können, ist das IR-Spektrum allein eine Eigenschaft des Moleküls im Elektronengrundzustand. Aus Frequenz- und Intensitätsunterschieden im IR-Spektrum lassen sich daher Strukturunterschiede der Moleküle im Elektronengrundzustand eindeutiger erkennen. Wir werden zeigen, daß mit Hilfe der IR-Spektren die Entscheidung obiger Fragestellung zugunsten der s-cis-Konstellation fällt.

Um bei sterisch gehinderten acyclischen Ketonen zwischen verdrehter s-trans- und ebener s-cis-Konstellation zu entscheiden, haben wir die Spektren dieser Verbindungen mit denen von Ketonen verglichen, die eine festgelegte s-cis-Form besitzen. Zu diesem Vergleich haben wir auch ein o,o-disubstituiertes aromatisches Keton (III) herangezogen, bei dem zwischen einer s-cis- und einer s-trans-Form nicht zu unterscheiden ist.

Die Tabellen A bis H zeigen unsere Meßergebnisse: Frequenzen, Integralabsorptionsen und Halbwertsbreiten der $\nu_{C=O}$ - und $\nu_{C=C}$ -Banden, λ_{\max} und maximale dekadische Extinktionskoeffizienten der K-Banden.

Die Intensität der $\nu_{C=O}$ - und $\nu_{C=C}$ -Banden wurde durch Integration des molaren Extinktionskoeffizienten über die Wellenlänge bestimmt:

$$A = \frac{1}{c \cdot I} \int \ln \frac{I_0}{I} d\lambda \text{ [cm}^3/\text{Mol]}$$

Man erhält die Intensität in cm^3/Mol , wenn man die Konzentration in Mol/cm^3 und die Schichtdicke in der gleichen Einheit wie die Wellenlänge mißt. Dieser Wert ist nach der Dispersionstheorie proportional der Atomkernpolarisierbarkeit $4/3\pi\alpha_{IR} N_L$ (Infrarotglied) der betreffenden Bande; hierbei ist der Proportionalitätsfaktor für die nicht im Raum orientierten Oszillatoren einer Flüssigkeit $n/(n^2 + 2)\pi^2 \sim 0.036$ (n = Brechungsindex der Lösung).

Dem allgemeinen Gebrauch folgend, sind bei den UV-Spektren jedoch die Wellenlängen der Bandenmaxima (λ_{\max}) in Å und die maximalen *dekadischen* Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\max} = \frac{1}{c \cdot I} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_{\lambda_{\max}}$ in Liter $\text{Mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ angegeben.

FREQUENZEN UND INTENSITÄTEN DER $\nu_{C=O}$ -BANDEN

In Abbild. 1 sind die Intensitäten der $\nu_{C=O}$ -Banden der in den Tabellen A bis H aufgeführten Verbindungen gegen die Frequenzen aufgetragen. In diesem Diagramm liegen nun immer Verbindungen gleicher Struktureigenschaften so eng beieinander, daß sie in Gruppen zusammengefaßt werden konnten (Tabellen- und Gruppenbezeichnungen entsprechen einander).

Gruppe A + B: Gesättigte und unkonjugiert ungesättigte Ketone, Nr. 1—16 (● ○ ■ □))*: Die Punkte liegen eng um den Mittelwert $\nu_{C=O} = 1719 \text{ cm}^{-1}$ und $I = 5.40 \text{ cm}^3/\text{Mol}^{**}$.

6) A. BURAWOY, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 3155 [1930]; L. K. EVANS und A. E. GILLAM, J. chem. Soc. [London] 1943, 565.

*) Mit den eingeklammerten Zeichen sind die Verbindungen in den Abbildungen eingetragen.

**) Der Wert für das 2-Methyl-hexen-(2)-on-(5) (Nr. 15) ist wegen offensichtlicher Überlagerung der Carbonylbande weggelassen.

Deutlich abseits liegt nur der Wert (1687 cm^{-1} , $4.75\text{ cm}^3/\text{Mol}$) des Di-tert.-butyl-ketons (Nr. 7), dessen Carbonylbande infolge der sterisch bedingten Aufspaltung des Valenzwinkels an der C=O-Gruppe⁷⁾ eine tiefere Frequenz als die der übrigen Ketone dieser Gruppe aufweist. Eine isolierte C=C-Doppelbindung hat also keinen Einfluß auf Frequenz und Intensität der Carbonylbande.

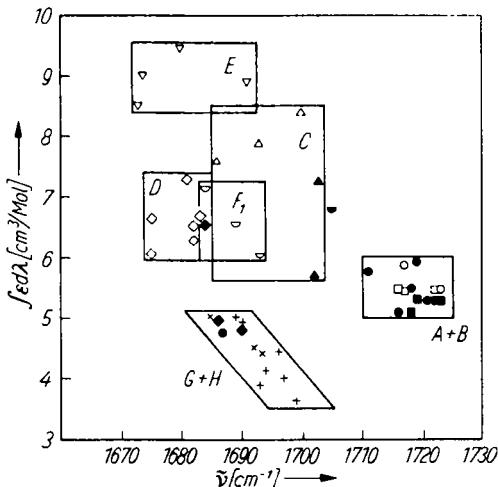


Abbildung 1. Intensitäten der $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Banden

Zeichenerklärung:

Gruppe A: *Gesättigte und unkonjugierte aromatische Ketone*

- A₁: Gesättigte Ketone (Nr. 1 – 7)
- A₂: Unkonjugierte aromatische Ketone (Nr. 8 + 9)

Gruppe B: *Ungesättigte Ketone ohne Konjugation*

- B₁: Mit endständiger Doppelbindung (Nr. 10 – 12)
- B₂: Mit nicht-endständiger Doppelbindung (Nr. 13 – 16)

Gruppe C: *Ungesättigte Aldehyde mit Konjugation*

- ▲ C₁: Mit endständiger Doppelbindung (Nr. 17 + 18)
- △ C₂: Mit nicht-endständiger Doppelbindung (Nr. 19 – 21)

Gruppe D: *Konjugiert-ungesättigte Ketone ohne sterische Hinderung*

- ◆ D₁: Mit endständiger Doppelbindung (Nr. 22 – 24)
- ◇ D₂: Mit nicht-endständiger Doppelbindung (Nr. 25 – 30)

Gruppe E:

- ▽ Ketone mit festgelegter s-trans-Konstellation (Nr. 31 – 34)

Gruppe F: *Aromatische Ketone mit Konjugation*

- F₁: Ohne sterische Hinderung (Nr. 35 – 37)
- F₂: Mit sterischer Hinderung (Nr. 38)

Gruppe G:

- + Konjugiert-ungesättigte Ketone mit sterischer Hinderung (Nr. 39 – 45)

Gruppe H:

- × Ketone mit festgelegter s-cis-Konstellation (Nr. 46 – 48)

⁷⁾ J. O. HALFORD, J. chem. Physics **24**, 880 [1956].

Gruppe C: Un gesättigte Aldehyde mit Konjugation, Nr. 17–21 (▲△): Die Intensitäten sind größer ($7.80 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) und die Frequenzen etwas niedriger (1695 cm^{-1}) als die der gesättigten Ketone. Die Streuung der Meßpunkte ist größer. Alkylgruppen an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung rufen eine weitere geringe Frequenzerniedrigung hervor.

Gruppe D: Konjugiert-ungesättigte Ketone ohne sterische Hinderung, Nr. 22–30 (◆◇): Die Frequenzen sind niedriger (1680 cm^{-1}) als die der unkonjugierten Ketone. Die Intensität ($6.5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) liegt zwischen der der Ketone ohne Konjugation und der der Ketone mit festgelegter *s-trans*-Konstellation (Gruppe E). Bei den Verbindungen, deren Carbonylbanden zwei Komponenten besitzen, wurde nur die Frequenz der intensiveren, niedriger frequenten Komponente benutzt, die Intensität ist jedoch die des ganzen Komplexes. Methyl- und Äthyl-vinyl-keton (Nr. 22 und 23) fallen mit ihrer auffallend und unerklärt niedrigen Intensität ($4.85 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) aus dem Bereich der übrigen heraus.

Gruppe E: Ketone mit festgelegter *s-trans*-Konstellation, Nr. 31–34 (▽): Diese Ketone, bei denen die *s-trans*-Konstellation durch Ringbildung festgelegt ist, zeigen bei etwa gleicher Frequenzlage wie Gruppe D (1680 cm^{-1}) eine wesentlich höhere Intensität ($9.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$).

Gruppe F: Aromatische Ketone mit Konjugation, Nr. 35–38, (○■): Bei diesen Acetophenonderivaten ist wegen der Konjugation zu einem Benzolring zwischen *s-cis*- und *s-trans*-Konstellation nicht zu unterscheiden. Gegenüber den konjugierten aliphatischen Ketonen ohne sterische Hinderung (Gruppe D) sind die Carbonylfrequenzen etwas höher (1690 cm^{-1}), ihre Intensitäten jedoch die gleichen ($6.5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$). Das sterisch gehinderte Trimethylacetophenon (Nr. 38, 1705 cm^{-1} , $6.8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$), bei dem es keine ungehinderte ebene Form gibt, unterscheidet sich durch seine höhere Carbonylfrequenz deutlich von den Verbindungen dieser Gruppe, bei denen eine ebene ungehinderte Konstellation möglich ist.

Gruppe G + H: Konjugiert-ungesättigte Ketone mit sterischer Hinderung und mit festgelegter *s-cis*-Konstellation, Nr. 39–48 (+×): Beide Arten von Verbindungen lassen sich – im Gegensatz zu den Gruppen D und E – in eine einzige Gruppe zusammenfassen. Ihre Carbonylbanden haben wesentlich niedrigere Intensitäten ($4.5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) und etwas höhere Frequenzen (1692 cm^{-1}) als diejenigen der Gruppen D und E. Außerdem liegen von den Ketonen ohne sterische Hinderung (Gruppe D) Methyl- und Äthyl-vinyl-keton (Nr. 22 und 23) in diesem Bereich.

Bei allen ungesättigten Ketonen und Aldehyden mit Konjugation zwischen der $\text{C}=\text{O}$ - und der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung werden die $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ -Frequenzen durch eine wachsende Anzahl von Alkylsubstituenten an der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung erniedrigt (Gruppen C, D, E, G und H).

FREQUENZEN UND INTENSITÄTEN DER $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -BANDEN

In Abbild. 2 sind die Intensitäten der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Banden gegen die Frequenzen aufgetragen. Während die Intensitäten der Carbonylbanden im ganzen nur um den Faktor 2 variieren, zeigen die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Banden viel größere Unterschiede, da die an sich unpolare $\text{C}=\text{C}$ -Bindung durch äußere Einflüsse viel leichter polarisiert wird als die bereits stark polare $\text{C}=\text{O}$ -Bindung. Im allgemeinen haben die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Banden der konjugier-

ten Verbindungen mit endständiger C=C-Doppelbindung (Gruppen B₁, C₁ + D₁) eine geringere Intensität ($0.7 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) als diejenigen der Verbindungen mit in der Kette liegender Doppelbindung ($2.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) (Gruppen C₂ + D₂ + E).

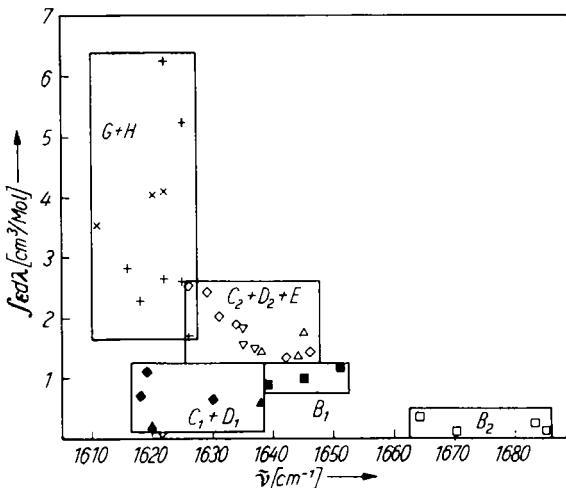


Abbildung 2. Intensitäten der $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Banden. Zeichenerklärung s. Abbild. 1.

Um auch hier die Verbindungen in Gruppen gleicher Struktureigenschaften zusammenfassen zu können, wurden die Hauptgruppen (A bis H) — soweit nötig — noch nach der Substitution der C=C-Doppelbindung unterteilt. Man kommt dadurch zu folgender Zusammenstellung:

Gruppe B₂: *Ungesättigte Ketone ohne Konjugation mit nicht-endständiger Doppelbindung, Nr. 13–16 (□):* In dieser Gruppe treffen wir die geringsten Intensitäten ($0.2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) bei hoher Frequenzlage (1675 cm^{-1}) an, da hier die C=C-Doppelbindung relativ symmetrisch substituiert ist.

Gruppe B₁: *Ungesättigte Ketone ohne Konjugation mit endständiger Doppelbindung, Nr. 10–12 (■):* Durch die unsymmetrische Substitution der C=C-Doppelbindung steigt die Intensität gegenüber den Werten der Gruppe B₂ etwas an ($1.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$), während die Frequenz sinkt (1645 cm^{-1}).

Gruppe C₁ + D₁: *Konjugiert ungesättigte Aldehyde und Ketone mit endständiger Doppelbindung, Nr. 17, 18, 22–24 (▲ ◆):* Durch die Konjugation sinkt die Frequenz weiter ab (1625 cm^{-1}), während die Intensität relativ gering bleibt ($0.75 \text{ cm}^3/\text{Mol}$). Diese im Vergleich zu den entsprechenden Verbindungen mit mittelständiger Doppelbindung geringe Intensität deutet darauf hin, daß Alkylgruppen und eine in Konjugation stehende Carbonylgruppe die C=C-Doppelbindung in entgegengesetzter Richtung polarisieren (vgl. Gruppe C₂ + D₂ + E).

Gruppe C₂ + D₂ + E: *α,β-ungesättigte Aldehyde und Ketone ohne sterische Hinderung und mit festgelegter s-trans-Konstellation, Doppelbindung nicht endständig, Nr. 19–21, 25–34 (△ ◇ ▽):* Hier wirkt die Konjugation stärker intensitätserhöhend ($2.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) auf die $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ -Bande als bei den Verbindungen mit endständiger Dop-

pelbindung (Gruppe C₁ + D₁). Die Frequenzen sind etwa die gleichen wie in den Gruppen B₁, C₁ + D₁ (1635 cm⁻¹). Im Gegensatz zum Verhalten der ν_{C=O}-Banden ist hier kein Unterschied zwischen den Ketonen ohne sterische Hinderung (Gruppe D) und mit festgelegter *s-trans*-Konstellation zu erkennen (Gruppe E). Der Wert für das Cyclohexen-(2)-on-(1) (Nr. 31, 1621 cm⁻¹, 0.03 cm³/Mol) liegt weit abseits.

Gruppe G + H: Konjugiert-ungesättigte Ketone mit sterischer Hinderung und mit festgelegter *s-cis*-Konstellation, Nr. 39–48 (+ ×): Ebenso wie bei den Carbonylbanden zeigen auch hier die Verbindungen mit sterischer Hinderung gleiches Verhalten wie die mit festgelegter *s-cis*-Konstellation. Die Frequenzen sind niedriger (1620 cm⁻¹) als die der *s-trans*-Verbindungen (Gruppen C, D, E), die Intensitäten streuen aber über einen weit größeren Bereich (2–6 cm³/Mol) und sind im Mittel (3.54 cm³/Mol) höher als die der *s-trans*-Verbindungen.

LAGE UND EXTINKTIONSKOEFFIZIENTEN DER K-BANDEN-MAXIMA

In Abbild. 3 sind die maximalen Extinktionskoeffizienten (ϵ_{\max}) gegen die Wellenlängen der Banden-Maxima im UV-Spektrum (λ_{\max}) aufgetragen. Über der Trennungsline im Diagramm liegen die Meßwerte der sterisch nicht gehinderten und *s-trans*-Verbindungen (C, D, E, F₁), darunter die der sterisch gehinderten und *s-cis*-Verbindungen (F₂, G, H). Alkylsubstituenten an der C=C-Doppelbindung bewirken eine Verschiebung von λ_{\max} nach längeren Wellen, eine Alkylgruppe in α -Stellung ist weniger wirksam als eine am β -Kohlenstoffatom (Regel von WOODWARD). Die Maxima der sterisch gehinderten Ketone liegen etwa um 50 Å längerwellig als die der entsprechend substituierten sterisch ungehinderten. Die λ_{\max} der Ketone mit festgelegter *s-cis*-Konstellation sind um weitere 60 bis 120 Å nach längeren Wellen verschoben.

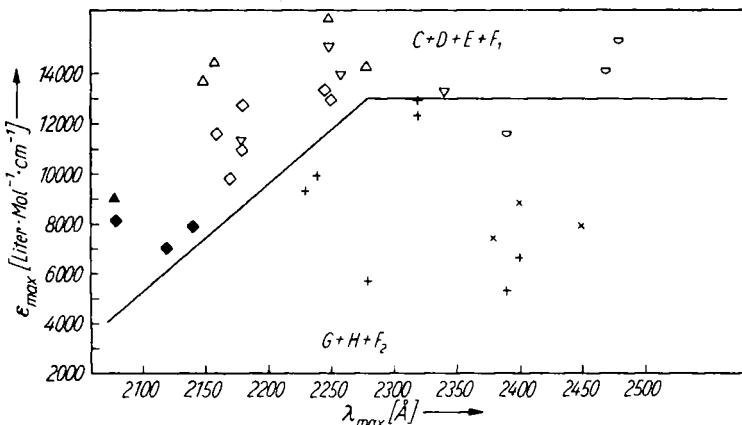


Abbildung. 3. Extinktionskoeffizienten der K-Banden. Zeichenerklärung s. Abbild. 1.

Die Extinktionskoeffizienten der sterisch gehinderten Ketone und derjenigen mit festgelegter *s-cis*-Konstellation sind niedriger als die der nicht sterisch gehinderten und *s-trans*-Ketone. Ausnahmen sind die sterisch nicht gehinderten Verbindungen der Gruppe D₁ (Nr. 22–24) und Acrolein (Nr. 17), alle Verbindungen mit endständiger

Doppelbindung, mit relativ niedrigem ϵ_{\max} (< 10000) und die sterisch gehinderten Ketone Mesityloxyd (Nr. 41) und 5-Methyl-hepten-(4)-on-(3) (Nr. 42) mit relativ hohem ϵ_{\max} (> 10000).

ZUSAMMENFASSUNG DER MESSERGEBNISSE

In Bezug auf die untersuchten konjugiert-ungesättigten Carbonylverbindungen führen unsere Meßergebnisse zu den folgenden Feststellungen:

1. In ihren spektralen Eigenschaften (Lage und Intensität der $\nu_{C=O^-}$, $\nu_{C=C^-}$ und K-Banden) entsprechen die Ketone mit festgelegter *s-cis*-Konstellation (Gruppe H) denen mit sterischer Hinderung des konjugierten Systems (Gruppe G).

2. Die Ketone mit festgelegter *s-trans*-Konstellation (Gruppe E) stimmen in den erwähnten Eigenschaften mit denen ohne sterische Hinderung (Gruppe D) überein, nur ist ihre Carbonylbande noch intensiver. Eine Ausnahme macht nur das Cyclohexen-(2)-on-(1) (Nr. 31) mit seiner sehr schwachen $\nu_{C=C}$ -Bande.

Diese beiden Arten von Carbonylverbindungen lassen sich also wie folgt charakterisieren:

Die Carbonylbande bei sterisch gehinderten und *s-cis*-Ketonen (Gruppe G + H) ist weniger intensiv ($3.5 - 5.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) als die der ungehinderten und *s-trans*-Verbindungen (Gruppe C, D, E) ($6 - 9.5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$). Mit einer Intensität zwischen 5 und $6 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ nehmen die Ketone ohne Konjugation (Gruppe A + B) eine Mittelstellung ein.

Die Frequenzen der $\nu_{C=O^-}$ -Banden beider Arten von konjugierten Carbonylverbindungen liegen im Bereich von 1670 bis 1705 cm^{-1} , während die Ketone ohne Konjugation eine wesentlich höhere Carbonylfrequenz haben ($1710 - 1725 \text{ cm}^{-1}$). Bei den konjugierten, nicht-aromatischen Ketonen kann man den Bereich unterhalb 1685 cm^{-1} den *s-trans*- (Gruppe D, E) und oberhalb von 1685 cm^{-1} den *s-cis*-Ketonen (Gruppe G + H) zuschreiben. Die *s-trans*-Aldehyde (Gruppe C) haben etwas höhere Frequenzen als die *s-trans*-Ketone (Gruppe D, E). (Auch die gesättigten Aldehyde haben eine um etwa 15 cm^{-1} höher frequente $\nu_{C=O^-}$ -Bande als die gesättigten Ketone.)

Die $\nu_{C=C^-}$ -Banden der sterisch gehinderten und *s-cis*-Ketone (Gruppe G + H) liegen bei Frequenzen unterhalb von 1625 cm^{-1} mit relativ großen Intensitäten zwischen 2 und $6 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, während alle anderen ungesättigten Carbonylverbindungen im allgemeinen ihre $\nu_{C=C^-}$ -Frequenzen oberhalb von 1625 cm^{-1} bei ziemlich kleinen Intensitäten ($0.1 - 2.5 \text{ cm}^3/\text{Mol}$) haben. Ausnahmen sind hier nur Acrolein (Nr. 17, Methyl- und Äthyl-vinyl-keton (Nr. 22 und 23) mit endständiger C=C-Doppelbindung.

Mißt man den Abstand zwischen $\nu_{C=O^-}$ und $\nu_{C=C^-}$ -Bande ($\Delta\nu = \nu_{C=O^-} - \nu_{C=C^-}$) im IR-Spektrum eines konjugierten Ketons, so kann man — ohne zunächst auf Intensitätsmessungen angewiesen zu sein — einen ersten Hinweis auf die Art des konjugierten Systems erhalten. Bei den Gruppen G und H (sterische Hinderung oder *s-cis*-Form) ist $\Delta\nu > 60 \text{ cm}^{-1}$, während man bei den Gruppen D und E (nicht gehindert oder *s-trans*-Form) im allgemeinen $\Delta\nu < 60 \text{ cm}^{-1}$ findet *).

Das UV-Spektrum läßt keine eindeutige Zuordnung zu den beiden Verbindungs-klassen zu, doch wird ϵ_{\max} der K-Bande von nicht-gehinderten und *s-trans*-Ketonen

*) Diese Ergebnisse erleichterten HEILMANN und Mitarbb. die Aufklärung von Isomeriefällen bei einer Reihe ungesättigter Ketone (vgl. I. c.⁹⁾).

meistens > 10000 , bei gehinderten und *s-cis*-Ketonen aber < 10000 Liter \cdot cm $^{-1}$. Mol $^{-1}$ gefunden.

DISKUSSION

Unsere Ergebnisse stützen die Ansicht^{5,8)} daß sich bei sterischer Hinderung der ebenen *s-trans*-Form die sterisch nicht gehinderte ebene *s-cis*-Konstellation einstellt, und nicht — wie BRAUDE und Mitarbeiter annehmen⁴⁾ — eine verdrehte „quasi-*s-trans*-Konstellation“^{*)}. Interessant ist in diesem Zusammenhang der Vergleich der *s-cis*-Verbindungen mit dem Trimethyl-acetophenon (Gruppe F₂, Nr. 38), bei dem sich keine ungehinderte ebene Konstellation ausbilden kann. Hier treffen wir die von BRAUDE postulierte „quasi-*s-trans*-Konstellation“ an, doch die spektralen Eigenschaften dieser Verbindung unterscheiden sich deutlich von denen der sterisch gehinderten Vinylketone (vgl. Abbild. 1). Zwar ist ebenfalls die Carbonylbande nach höheren Frequenzen verschoben und ϵ_{max} der K-Bande stark erniedrigt, doch die Intensität der Carbonylbande ist viel höher (6.8 cm 3 /Mol) als die der nicht konjugierten ungesättigten Ketone, und die K-Bande ist nicht nach langen, sondern nach kurzen Wellen verschoben.

Bei den sterisch gehinderten Ketonen Mesityloxyd (Nr. 41) und 3,4-Dimethyl-penten-(3)-on-(2) (Nr. 44) führten auch Dipolmessungen zur Annahme einer *s-cis*-Konstellation¹²⁾.

BRAUDES „sterischer Effekt Typ I“^{13,4)} — kaum verschobenes Maximum der K-Bande bei etwa auf die Hälfte erniedrigtem Extinktionskoeffizienten — scheint also verschiedene Ursachen zu haben: entweder Störung der Konjugation durch Verdrehung des Systems (vgl. Nr. 38) oder auch Umklappen in die *s-cis*-Konstellation. Auf die Tatsache, daß die Maxima bei den *s-cis*-Verbindungen wenig, aber doch eindeutig gegenüber den entsprechenden *s-trans*-Verbindungen nach längeren Wellen verschoben sind, sei hier noch einmal hingewiesen.

Ungeklärt bleibt indessen, warum Methyl- und Äthyl-vinyl-keton (Nr. 22 und 23) ihrer Carbonylbande und auch ihrem UV-Spektrum nach eher zu den *s-cis*-Ketonen gehören, obwohl keine sterische Hinderung vorliegen sollte, und ferner, warum diese beiden und *trans*-Penten-(3)-on-(2) (Nr. 25), *trans*-Hexen-(3)-on-(2) (Nr. 26), *trans*-Hepten-(3)-on-(2) (Nr. 27) und *trans*-Isobutyliden-aceton (Nr. 28) eine doppelte Carbonylbande haben. Möglicherweise liegen hier *s-trans*- und *s-cis*-Verbindung in einem Gleichgewicht nebeneinander vor.

^{*)} Nach Abschluß unserer Untersuchungen erhielten wir Kenntnis von einer Arbeit von WAIGHT und ERSKINE mit ähnlichen Ergebnissen und ebenfalls mit einer Widerlegung der BRAUDE-Theorie^{10,11)}.

⁸⁾ W. F. FORBES und W. A. MUELLER, Canad. J. Chem. 34, 1347 [1956].

⁹⁾ R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS, P. ARNAUD und G. SCHEUERBRANDT, Bull. Soc. chim. France 1960, im Druck.

¹⁰⁾ R. MECKE und K. NOACK, Spektrochim. Acta [London] 12, 391 [1958].

¹¹⁾ E. S. WAIGHT und R. L. ERSKINE in „Steric Effects in Conjugated Systems“, Butterworths Scient. Publ., London 1958, S. 73.

¹²⁾ J. B. BENTLEY, K. B. EVERARD, R. J. B. MARSDEN und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1949, 2957; G. K. ESTOK und J. H. SIKES, J. Amer. chem. Soc. 75, 2785 [1953]; G. K. ESTOK und J. S. DEHN, J. Amer. chem. Soc. 77, 4769 [1955].

¹³⁾ E. A. BRAUDE, E. R. H. JONES, H. P. KOCH, R. W. RICHARDSON, F. SONDHEIMER und J. B. TOOGOOD, J. chem. Soc. [London] 1949, 1890.

Herrn Doz. Dr. W. LÜTTKE und Herrn Dipl.-Chem. G. SCHEUERBRANDT danken wir für hilfreiche und fruchtbare Diskussionen und Anregungen. Ferner danken wir der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT und dem FONDS DER CHEMIE für weitgehende finanzielle Unterstützung sowie für ein Stipendium an einen von uns.

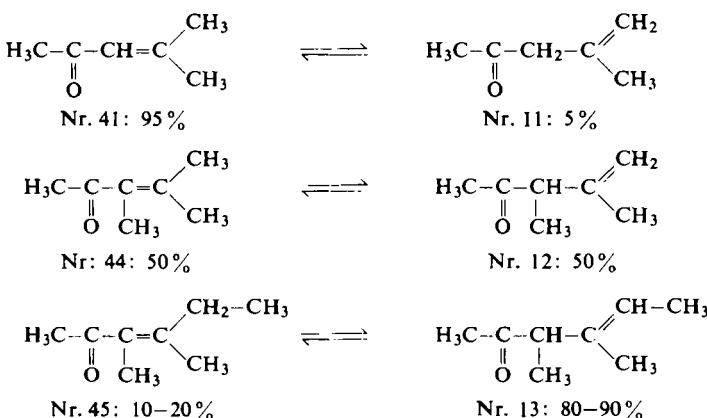
BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Frequenzen und Intensitäten der $\nu_{C=O}$ - und $\nu_{C=C}$ -Banden wurden mit einem Einstrahl-Doppelwegspektrometer (Perkin-Elmer Mod. 112) mit Calciumfluoridprisma gemessen. Bei den meisten Messungen betrug die spektrale Spaltbreite etwa 3 cm^{-1} ; um das Auflösungsvermögen zu steigern, wurde teilweise auch mit einer Spaltbreite von 1.8 cm^{-1} gearbeitet. Die Ergebnisse der Intensitätsmessungen wurden durch Extrapolation nach D. A. RAMSAY¹⁴⁾ korrigiert und die angegebene Flügelkorrektur angebracht. Die absolute Genauigkeit dürfte bei starken, frei liegenden Banden etwa $\pm 5\%$ betragen. Bei schwachen Banden, besonders bei den $\nu_{C=C}$ -Banden einiger unkonjugiert ungesättigter Ketone, die nur als Schulter an der starken Carbonylbande erscheinen, ist der Fehler sicher wesentlich größer. Die Frequenzzeichnung des Spektrometers erfolgte mittels der im untersuchten Bereich zahlreich vorhandenen Wasserdampflinien. Die Frequenzen sind daher auf $\pm 0.5\text{ cm}^{-1}$ genau. Als Lösungsmittel diente bei den IR-Messungen Tetrachloräthylen. Konzentration ($0.2 - 0.02\text{ Mol/Liter}$) und Schichtdicke ($0.1 - 1\text{ mm}$) wurden so gewählt, daß die maximale Extinktion $\ln(I_0/I)\nu_{max}$ zwischen 0.3 und 1.1 lag. Für jede Substanz wurden 6 Messungen bei verschiedenen $c \cdot l$ -Werten durchgeführt, die Registrierkurven (% Durchlässigkeit) in Extinktion umgezeichnet und graphisch integriert.

Die UV-Spektren wurden in Cyclohexan-Lösung mit einem Zeiss-Spektralphotometer M 4 Q II bestimmt. Die Genauigkeit der Extinktionskoeffizienten liegt etwa bei $\pm 2\%$.

Bei der Darstellung einiger Ketone konnten Isomerisations-Reaktionen verwendet werden, die hier zusammenfassend beschrieben sein sollen:

Zwischen *trans-s-trans-* und *cis-s-cis*-Penten-(3)-on-(2) (Nr. 25 und 39) besteht ein Gleichgewicht, das bei Raumtemperatur fast ganz auf der Seite der *trans*-Verbindung liegt; denn *cis*-Penten-(3)-on-(2) lagert sich unter dem katalytischen Einfluß von Säuren oder Jod in wenigen Minuten in die *trans*-Verbindung um. Entfernt man aber durch vorsichtige Destillation die niedriger siedende *cis*-Verbindung laufend aus dem Gleichgewicht, so kann man



¹⁴⁾ D. A. RAMSAY, J. Amer. chem. Soc. **74**, 72 [1952].

sie auf diese Weise rein erhalten. Gleicher Verhalten zeigen auch *cis-s-cis*-Hepten-(3)-on-(2) (Nr. 40) und *cis-s-cis*-3-Methyl-penten-(3)-on-(2) (Nr. 43), also alle untersuchten *s-cis*-Verbindungen, bei denen sich nach Isomerisierung an der C=C-Doppelbindung die sterisch nicht gehinderte *s-trans*-Konstellation einstellen kann. Wenn aber keine sterisch unbehinderte *s-trans*-Form möglich ist, dann steht die konjugiert ungesättigte *s-cis*-Verbindung mit ihrem unkonjugiert ungesättigten Isomeren im Gleichgewicht. Die Lage dieses Gleichgewichtes hängt sowohl von einer Stabilisierung der isolierten C=C-Doppelbindung durch flankierende Alkylgruppen (Hyperkonjugation) als auch von einer Schwächung der Konjugation durch einen Alkylsubstituenten am α -Kohlenstoffatom der konjugiert ungesättigten Verbindung ab. Beim Mesityloxyd (Nr. 41) sind z. B. 5%, beim 3,4-Dimethyl-pentenon (Nr. 44) 50% und beim 3,4-Dimethyl-hexenon (Nr. 45) 80—90% der β,γ -ungesättigten neben der α,β -ungesättigten Verbindung im Gleichgewicht.

Die im folgenden nicht aufgeführten untersuchten Verbindungen waren Handelsprodukte. Sie wurden ebenso wie alle anderen von uns dargestellten Verbindungen durch Destillation über eine Drehbandkolonne mit etwa 50 theoretischen Böden gereinigt.

Nr. 10: *Methyl-allyl-keton* ließ sich nicht durch Doppelbindungsverschiebung aus dem *trans*-Penten-(3)-on-(2) (Nr. 25) erhalten. Es wurde nach der Methode von BLAISE durch Reaktion von Allyljodid mit Zink und Acetonitril dargestellt¹⁵⁾. Der intermediär entstehende Komplex wurde mit Ammoniumchloridlösung zerlegt. Die Ausbeute war nur mäßig. Sdp. 105—109°.

Nr. 11: *iso-Mesityloxyd* (*4-Methyl-penten-(4)-on-(2)*) wurde durch Doppelbindungsverschiebung aus Mesityloxyd (Nr. 41) erhalten¹⁶⁾. Sdp.₁₃₀ 71—73°.

Nr. 12: *3,4-Dimethyl-penten-(4)-on-(2)* entstand neben 3,4-Dimethyl-penten-(3)-on-(2) (Nr. 44) bei der Kondensation von Acetylchlorid mit Trimethyläthylen in Gegenwart von SnCl₄¹⁷⁾. Wenn man aus dem zunächst erhaltenen β -Chlorketon das HCl mit Natriumäthylat-Lösung in der Kälte abspaltet, so erhält man vorwiegend das konjugiert ungesättigte Isomere, mit Dimethylanilin in der Hitze kommt man zum Gleichgewichtsgemisch von etwa gleichen Teilen konjugiert und unkonjugiert ungesättigtem Keton, das sich durch Destillation relativ leicht trennen lässt. Nr. 12 Sdp.₆₅ 61.5°, Nr. 44 Sdp.₆₅ 80.5°.

Nr. 13: *3,4-Dimethyl-hexen-(4)-on-(2)* wurde neben 3,4-Dimethyl-hexen-(3)-on-(2) (Nr. 45) bei der Dimerisation von Methyl-äthyl-keton mit HCl erhalten^{18, 19)}. Mit Natriumäthylat in der Kälte entstand auch hier aus dem β -Chlorketon die konjugierte Verbindung. Die HCl-Abspaltung mit Dimethylanilin in der Hitze führte zur Gleichgewichtsmischung mit etwa 90% unkonjugiertem Keton. Durch Destillation ließen sich beide Ketone gut trennen.

Nr. 13: Sdp.₂₁ 60—61°, Nr. 45: Sdp.₂₁ 69—70°.

Nr. 14: *5-Methyl-hepten-(5)-on-(3)* entstand aus dem konjugierten Isomeren (Nr. 42) durch langsame Destillation über Jod. Es gelang hier allerdings nur, das unkonjugierte Keton anzureichern, es enthielt noch etwa 20% des konjugierten Isomeren. Die Intensitäten der $\nu_{C=O}$ - und $\nu_{C=C}$ -Banden sind entsprechend korrigiert.

Nr. 15: *5-Methyl-hexen-(4)-on-(2)* konnte durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden β -Hydroxy-keton mit Hilfe von Jod synthetisiert werden (vgl. Herstellung von Nr. 28). Es war vom konjugierten Isomeren durch Destillation nur schwer zu trennen. Besser war eine Reinigung über das Semicarbazone (Schmp. 157°). Bei der Regenerierung mit Phthaläsäure trat keine Umlagerung ein.

¹⁵⁾ E. E. BLAISE, Bull. Soc. chim. France (3) 33, 39 [1905].

¹⁶⁾ F. H. STOSS, J. M. MONGER und V. FINCH, J. Amer. chem. Soc. 69, 1627 [1947].

¹⁷⁾ R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS und K. NOACK, Bull. Soc. chim. France 1954, 992.

¹⁸⁾ J. COLONGE, Dissertat. Univ. Lyon 1930.

¹⁹⁾ E. A. ABBOTT, G. A. R. KON und R. D. SATCHEL, J. chem. Soc. [London] 1928, 2514.

Nr. 20: α -Methyl- β -äthyl-acrolein wurde durch Aldolkondensation von Propionaldehyd erhalten. Sdp. 136 – 137°²⁰⁾.

Nr. 21: β -Methyl-crotonaldehyd wurde nach der Methode von O. ISLER und Mitarbb.²¹⁾ aus β,β -Dimethyl-allylbromid und 2-Nitro-propan dargestellt (Äthanol als Lösungsmittel). Sdp.₆₀ 63 – 63.5°.

Nr. 22: Methyl-vinyl-keton stellten wir durch alkalische Kondensation von Aceton mit Formaldehyd dar²²⁾. Das durch Destillation nicht zu entfernende Wasser wurde mit Xylool ausgeschüttelt und die Keton/Xylool-Mischung fraktioniert. Sdp. 83°.

Nr. 24: Methyl-isopropenyl-keton wurde analog dem Methyl-vinyl-keton (Nr. 22) durch Kondensation von Formaldehyd und Methyl-äthyl-keton erhalten²³⁾ und wasserfrei gemacht. Sdp. 98 – 100°, mit etwas Hydrochinon stabilisiert, da sonst Polymerisation erfolgt.

Nr. 25: trans-Penten-(3)-on-(2) entstand durch alkalische Kondensation von Aceton mit Acetaldehyd²⁴⁾. Sdp. 124°.

Nr. 26: trans-Hexen-(3)-on-(2) wurde ähnlich wie Nr. 25 durch Kondensation von Aceton mit Propionaldehyd dargestellt. Sdp. 141°.

Nr. 27: trans-Hepten-(3)-on-(2): Wir verdanken eine Probe dieses durch Kondensation von Aceton mit Butyraldehyd dargestellten Produktes Herrn Dr. DE GAUDEMARI, Grenoble²⁵⁾. Sdp.₅₀ 85°.

Nr. 28: trans-Isobutyliden-aceton wurde durch alkalische Kondensation von Isobutyraldehyd und Aceton unter Wasserabspaltung aus dem zunächst erhaltenen β -Hydroxy-keton dargestellt. Führt man diese Wasserabspaltung nach HEILMANN und Mitarbb.²⁵⁾ durch Destillation unter Zusatz von etwas Jod durch, dann erhält man einen hohen Prozentsatz des unkonjugierten 5-Methyl-hexen-(4)-on-(2) (Nr. 15) (80%), das sich schlecht vom trans-Isobutyliden-aceton abtrennen lässt, da die Siedepunkte sehr nahe beieinander liegen. Man kann aber leicht das konjugierte Isomere zum Hauptprodukt machen, wenn man zu dem bei der Kondensation zunächst entstehenden Ketol Wasser und Oxalsäure gibt und dann destilliert. Das konjugierte Keton geht dann bei tieferer Temperatur mit dem Wasserdampf über und lagert sich kaum um. Sdp.₅₀ 78°.

Nr. 29: trans-3-Methyl-penten-(3)-on-(2) wurde durch Kondensation von Methyl-äthyl-keton und Acetaldehyd mit HCl erhalten²⁶⁾. Sdp. 138 – 139°.

Nr. 30: trans-3-Äthyl-penten-(3)-on-(2): Eine Probe dieser Substanz verdanken wir Herrn Dr. G. de GAUDEMARI, Grenoble. Sie wurde durch Wasserabspaltung aus dem entsprechenden α -Hydroxyketon mit SO₃ neben einem umgelagerten Keton erhalten⁹⁾. Sdp.₅₀ 73.4°.

Nr. 31: Cyclohexen-(2)-on-(1) konnte durch Oxydation von Cyclohexen mit Chromsäure-anhydrid synthetisiert werden²⁷⁾. Sdp.₂₅ 73°.

²⁰⁾ D. A. SHIRLEY, Preparation of Organic Intermediates, J. WILEY & SONS, New York 1951, S. 264.

²¹⁾ M. MONTAVON, H. LINDLAR, R. MARBET, R. RÜEGG, G. RYSER, G. SAUCY, P. ZELLER und O. ISLER, Helv. chim. Acta **40**, 1250 [1957].

²²⁾ Vgl. I. c.²⁰⁾, S. 206.

²³⁾ A. LAUCHENAUER und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **34**, 1514 [1951].

²⁴⁾ V. GRIGNARD und M. FLUCHAIRE, Ann. Chimie X, 9, 5 [1928].

²⁵⁾ R. HEILMANN, G. de GAUDEMARI, P. ARNAUD und G. SCHEUERBRANDT, Bull. Soc. chim. France **1957**, 112.

²⁶⁾ L. E. HINKEL, E. E. AYLING, J. F. J. DIPPY und T. H. ANGEL, J. chem. Soc. [London] **1931**, 814.

²⁷⁾ F. B. WHITMORE und C. W. PEDLOW, J. Amer. chem. Soc. **63**, 758 [1941].

Tabellen. Aus dem IR-Spektrum: Frequenz, Intensität und Halbwertsbreite der $\nu_{C=O}$ - und $\nu_{C=C}$ -Banden.

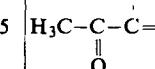
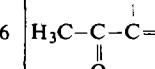
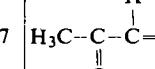
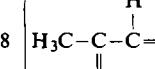
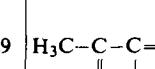
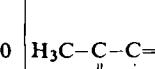
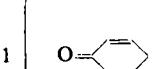
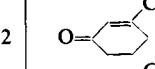
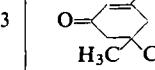
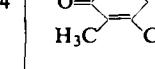
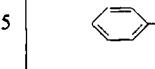
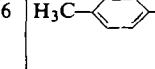
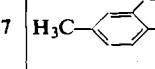
Aus dem UV-Spektrum: Wellenlänge und Intensität des Maximums der K-Bande.

Nr.	Formel	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda$ cm ³ Mol	$\Delta \nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda$ cm ³ Mol	$\Delta \nu_{1/2}$ cm ⁻¹	λ_{\max} Å	ϵ_{\max} Liter cm ² ·Mol
Tab. A. Gesättigte und unkonjugierte aromatische Ketone									
A_1 : Gesättigte Ketone (●) *)									
1	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	1718	5.45	11.0			—	—	—
2	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH_2-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	1722	5.24	12.5			—	—	—
3	$\begin{array}{c} H_3C-CH_2-C-CH_2-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	1721	5.25	12.5			—	—	—
4	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH \\ \quad \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1719	5.90	11.0			—	—	—
5	$\begin{array}{c} H_3C \quad CH-C-CH \\ \quad \\ H_3C \quad O \quad CH_3 \end{array}$	1716	5.09	13.5			—	—	—
6	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-C-C-CH_3 \\ \quad \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1711	5.75	7.5			—	—	—
7	$\begin{array}{c} H_3C \quad CH_3 \\ \quad \\ H_3C-C-C-CH_3 \\ \quad \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1687	4.75	7.5			—	—	—
A_2 : Unkonjugierte aromatische Ketone (○)									
8	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-CH_2-C-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	1717	5.84	12.0			—	—	—
9	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-[CH_2]_2-C-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	1723	5.46	10.5			—	—	—
Tab. B. Ungesättigte Ketone ohne Konjugation									
B_1 : Mit endständiger Doppelbindung (■)									
10	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH_2-CH=CH_2 \\ \\ O \end{array}$	1723	5.24	13.5	1639	0.90	16.5	—	—
11	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH_2-C=CH_2 \\ \quad \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1718	5.09	13.0	1651	1.17	14.0	—	—
12	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH-CH=C=CH_2 \\ \quad \\ O \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	1719	5.29	9.5	1645	1.00	12.0	—	—

*) Mit den eingeklammerten Zeichen sind die Verbindungen einer jeden Gruppe in den Abbildungen eingetragen.

Nr.	Formel	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda \Delta \nu_{1/2}$ cm ³ Mol	$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda \Delta \nu_{1/2}$ cm ³ Mol	λ_{max} Å	ϵ_{max} Liter cm ² ·Mol
B ₂ : Mit nicht-endständiger Doppelbindung (□)							
13	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH=CH-CH_3 \\ \quad \quad \\ O \quad CH_3 \quad CH_3 \end{array}$	1717	5.43	11.0	1664	0.36	12.5
14	$\begin{array}{c} H_5C_2-C-CH_2-C=CH-CH_3 \\ \quad \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1716	5.46	14.0	1670	0.11	—
15	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH_2-CH=C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$	1718 1724	[6.25] [18.0] *) *)	—	1683	0.25	—
16	$\begin{array}{c} H_3C-C-[CH_2]_2-CH=C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$	1722	5.46	12.0	1685	0.14	—
Tab. C. Ungesättigte Aldehyde mit Konjugation							
C ₁ : Mit endständiger Doppelbindung (▲)							
17	$\begin{array}{c} H \\ \\ C-C=CH_2 \\ \\ O \end{array}$	1703	7.25	7.0	1620	0.19	19.0
18	$\begin{array}{c} H \\ \\ C-C=CH_2 \\ \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1702	5.70	5.0	1638	0.60	—
C ₂ : Mit nicht-endständiger Doppelbindung (△)							
19	$\begin{array}{c} H \\ \\ C-C=CH-CH_3 \\ \\ O \end{array}$	1700	8.40	5.5	1644	1.37	7.0
20	$\begin{array}{c} H \\ \\ C-C=CH-CH_2-CH_3 \\ \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1693	7.90	7.0	1645	1.76	16.0
21	$\begin{array}{c} H \\ \\ C-C=CH=C(CH_3)_2 \\ \quad \quad \\ O \quad \quad \quad CH_3 \end{array}$	1686	7.60	6.0	1638 1621	1.43 10.0	10.5 10.0
Tab. D. Konjugiert-ungesättigte Ketone ohne sterische Hinderung							
D ₁ : Mit endständiger Doppelbindung (◆)							
22	$\begin{array}{c} H_3C-C-CH=CH_2 \\ \\ O \end{array}$	1706 1686	4.93	8.0	1618	0.69	8.5
23	$\begin{array}{c} H_3C-CH_2-C-CH=CH_2 \\ \\ O \end{array}$	1707 1690	4.80	11.0	1619	1.24	11.0
24	$\begin{array}{c} H_3C-C-C=CH_2 \\ \quad \\ O \quad CH_3 \end{array}$	1684	6.56	9.5	1630	0.68	12.5

*) Die $\nu_{C=O}$ -Bande ist überlagert.

Nr.	Formel	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda$ cm ³ Mol	$\Delta \nu_{1/2}$ cm ⁻¹	$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda$ cm ³ Mol	$\Delta \nu_{1/2}$ cm ⁻¹	λ_{max} Å	ϵ_{max} Liter cm ⁻¹ ·Mol
D ₂ : Mit nicht-endständiger Doppelbindung (◊)									
25		1701 1682	6.30	8.0	1634	1.91	7.0	2160	11600
26		1701 1682	6.51	9.0	1629	2.45	12.0	2170	9800
27		1702 1681	7.30	16.0	1631	2.07	11.5	2180	11000
28		1702 1683	6.68	9.0	1626	2.57	9.5	2180	12700
29		1675	6.64	7.0	1646	1.44	12.0	2250	13000
30		1675	6.06	8.0	1642	1.34	12.5	2245	13400
Tab. E. Ketone mit festgelegter s-trans-Konstellation (▽)									
31		1691	8.90	9.0	1621	0.03	—	2180	11200
32		1680	9.45	25.0	1635	1.53	12.5	2250	15000
33		1674	9.00	16.0	1637	1.52	11.0	2260	13900
34		1673	8.5	11.5	1635	1.87	12.5	2340	13200
Tab. F. Aromatische Ketone mit Konjugation									
F ₁ : Ohne sterische Hinderung (▽)									
35		1693	6.01	6.5	—	—	—	2390	11500
36		1689	6.56	7.5	—	—	—	2480	15200
37		1684	7.13	9.5	—	—	—	2470	14000

Nr.	Formel	$\nu_{C=O}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda \Delta \nu_{1/2}$ cm ³ Mol	$\nu_{C=C}$ cm ⁻¹	$\int \epsilon d\lambda \Delta \nu_{1/2}$ cm ³ Mol	λ_{max} Å	ϵ_{max} Liter cm·Mol
F ₂ : Mit sterischer Hinderung (⊖)							
38		1705	6.80	14.0			2430 3100
Tab. G. Konjugiert-ungesättigte Ketone mit sterischer Hinderung (+)							
39	$H_3C-C-\overset{\parallel}{C}=\overset{ }{C}-CH_3$ 	1699	3.61	7.0	1618 2.30 12.0	2230	9300
40	$H_3C-C-\overset{\parallel}{C}=\overset{ }{C}-[CH_2]_2-CH_3$ 	1697	3.99	7.5	1616 2.87 13.0	2240	9900
41	$H_3C-C-\overset{\parallel}{C}-CH=CH$ 	1693	3.88	5.5	1622 6.28 16.5	2320	12300
42	$H_5C_2-C-\overset{\parallel}{C}-CH=CH$ 	1694	4.13	13.0	1625 5.26 12.0	2320	12900
43	$H_3C-C-\overset{\parallel}{C}-C=\overset{ }{C}-CH_3$ 	1696	4.45	11.5	1626 1.70 20.5	2280	5700
44	$H_3C-C-\overset{\parallel}{C}-C=\overset{ }{C}-CH_3$ 	1689	4.98	14.5	1622 2.66 36.0	2400	6600
45	$H_3C-C-\overset{\parallel}{C}-C=\overset{ }{C}-CH_2-CH_3$ 	1690	4.87	15.0	1625 2.65 17.5	2390	5300
Tab. H. Ketone mit festgelegter s-cis-Konstellation (×)							
46		1693	4.40	11.0	1622 4.08 15.5	2380	7400
47		1692	4.51	11.5	1620 4.04 15.5	2400	8800
48		1685	4.98	16.5	1611 3.51 42.5	2450	7900

Nr. 32: 3-Methyl-cyclohexen-(2)-on-(1) entstand bei der Decarboxylierung des ungesättigten cyclischen Diesters, der sich bei der Kondensation von Acetessigester und Paraformaldehyd bildete²⁸⁾. Sdp.₂₅ 93°.

Nr. 34: 2,3-Dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1): Hierzu wurde der aus Acetessigester und Paraformaldehyd hergestellte Hagemannsche Ester zuerst methyliert und dann decarboxyliert²⁸⁾. Sdp.₈ 77–78°.

²⁸⁾ L. I. SMITH und G. F. ROUAULT, J. Amer. chem. Soc. **65**, 631 [1943].

Nr. 37: *2,4-Dimethyl-acetophenon* entstand bei einer Friedel-Crafts-Reaktion von Acetanhydrid mit *m-Xylool*²⁹⁾. Sdp.₁₆ 114–115°.

Nr. 38: *2,4,6-Trimethyl-acetophenon* wurde analog Nr. 37 aus Mesitylen und Acetanhydrid hergestellt. Sdp.₂₀ 124°.

Nr. 39: *cis-Penten-(3)-on-(2)* entstand aus der *trans*-Verbindung (Nr. 25) durch Umlagerung bei der Destillation über Jod; Sdp. 103°. Die Verbindung war von HEILMANN und Mitarbb.³⁰⁾ durch selektive stereospezifische Hydrierung der entsprechenden Acetylen-Verbindung erhalten worden. Aus dem veröffentlichten IR-Spektrum ist aber zu schließen, daß die Verbindung noch eine wesentliche Menge *trans*-Pentenon enthielt. Bei der von uns dargestellten Probe fehlen die Banden der *trans*-Verbindung.

Nr. 40: *cis-Hepten-(3)-on-(2)* wurde durch Destillation des *trans*-Hepten-(3)-ons-(2) (Nr. 27) über einer Spur Jod erhalten. Sdp.₅₀ 65–67°. IR- und UV-Spektren sind mit denen des von SCHINZ und Mitarbb.³¹⁾ synthetisierten *cis*-Heptenons identisch.

Nr. 42: *5-Methyl-hepten-(4)-on-(3)* entstand durch alkalische Selbstkondensation von Methyl-äthyl-keton. Aus dem entstehenden Ketol wurde das Wasser mit Oxalsäure abgespalten¹⁸⁾. Sdp.₃₀ 79,5–80°.

Nr. 43: *cis-3-Methyl-penten-(3)-on-(2)* wurde aus dem *trans*-Methyl-pentenon (Nr. 29) durch langsame Destillation über Jod erhalten. Wegen der sehr nahe beieinander liegenden Siedepunkte und der ungünstigen Lage des Gleichgewichts – bei Raumtemperatur ist schon nach kurzem Stehenlassen der *cis*-Verbindung über Jod oder Säure im IR-Spektrum nur noch die *trans*-Verbindung nachweisbar – konnte die *cis*-Verbindung nicht rein erhalten werden, sondern nur im Gemisch mit etwa 20% *trans*-Keton. Die Intensitätswerte in Tabelle G sind entsprechend korrigiert. Sdp.₅₀ 52–53°.

Nr. 44: *3,4-Dimethyl-penten-(3)-on-(2)*. Vgl. Nr. 12.

Nr. 45: *3,4-Dimethyl-hexen-(3)-on-(2)*. Vgl. Nr. 13.

29) C. R. NOLLER und R. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1889 [1924].

30) R. HEILMANN, G. DE GAUDEMARIS und P. ARNAUD, Bull. Soc. chim. France **1957**, 119.

31) V. THEUS, W. SURBER, L. COLOMBI und H. SCHINZ, Helv. chim. Acta **38**, 239 [1955].