

Stereochemische Untersuchungen an 1,2-Halogendiphenyläthanen

Von GÜNTHER DREFAHL und GÜNTHER HEUBLEIN

Mit 5 Abbildungen

Inhaltsübersicht

An Hand IR-spektroskopischer Untersuchungen werden die Rotationsisomerieverhältnisse bei diastereomeren Dihalogenodiphenyläthanen in Abhängigkeit vom Lösungszustand und der Temperatur diskutiert.

Vor etwa 30 Jahren begann die genauere Untersuchung der Rotationsisomerie, besonders am Äthansystem. Aus der Zahl hervorragender Beiträge zu diesem Thema sind vor allem die Arbeiten S. MIZUSHIMAS¹⁾ hervorzuheben. Physikalische Methoden, wie Dipolmessungen, RAMAN- und IR-Spektren bilden dabei die Grundlage zur Untersuchung der Problematik, deren Hauptgegenstand 1,2-dihalogenierte Äthanderivate sind. In weit geringerem Maße wurden bisher Substanzen mit größeren, vor allem unterschiedlichen Gruppen betrachtet. Aus diesem Grunde sollen hier einige 1,2-Dihalogeno-1,2-diphenyläthane besonders unter dem Aspekt der Konstellationsanalyse behandelt werden.

Als Untersuchungsmethode erschien die IR-Spektroskopie am geeignetsten, da andere Methoden zu hohe Konzentrationen erfordern, die von den Substanzen — d, l- und meso-Dibromstilben, d, l- und meso-Dichlorstilben — in unpolaren Lösungsmitteln nicht hergestellt werden können.

Zunächst wurden Festkörperspektren sowie Spektren der Substanzen in C_2Cl_4 und CS_2 aufgenommen. Beide Lösungsmittel zeigen im untersuchten Bereich — 400 bis 3 200 cm^{-1} — relativ wenig Absorptionsbanden, vor allem aber an verschiedenen Stellen des Spektrums, so daß bei Betrachtung beider ein nahezu vollständiges Spektrum erhalten werden kann. Aus diesen Spektren wurde unter Hinzuziehung von Vergleichsspektren eine möglichst genaue Bandenzuordnung versucht. Dabei galt besonderes Interesse den Be-

¹⁾ S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation; Acad. Press. Inc., Publishers, New York 1954.

reichen zwischen 500 bis 700 cm^{-1} , wo die C—Br-Banden zu erwarten sind und zwischen 1000 bis 1300 cm^{-1} , dem Gebiet der C—H-Deformationsschwingungen.

Beim Vergleich der Festkörper — und der Lösungsmittelspektren, die für den Fall des *d, l*-Dibromstilbens in Abb. 1 dargestellt sind, erkennt man zunächst eine geringere Anzahl von Banden im Festkörperspektrum zwischen 500 und 700 cm^{-1} .

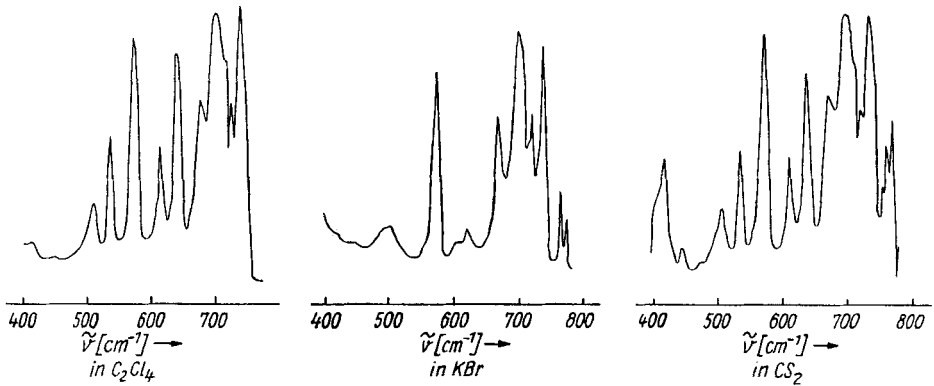


Abb. 1. *d, l*-Dibromstilben

Daraus kann ganz allgemein auf das Vorliegen mehrerer Konstellationen in Lösung geschlossen werden, die Anlaß zu verschiedener Absorption der C—Br-Schwingung geben.

Im Gegensatz dazu zeigen die Spektren des entsprechenden *meso*-Dibromstilbens keine größeren Unterschiede. Hier entspricht das Festkörperspektrum bezüglich der Anzahl und Lage der Banden dem Spektrum in Lösung.

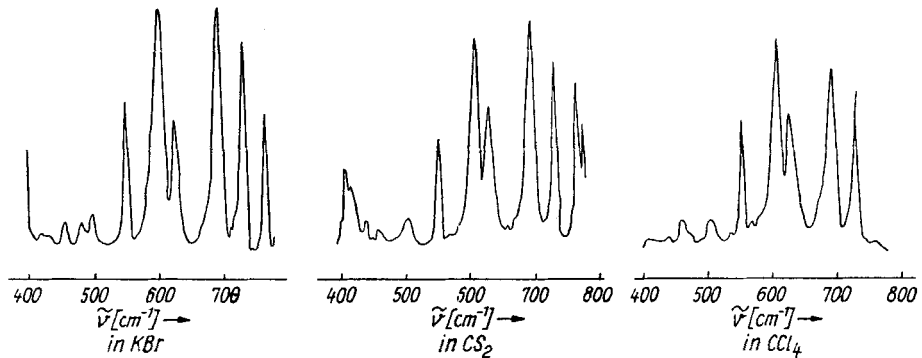


Abb. 2. *meso*-Dibromstilben

In diesem Falle darf man wohl auf gleiche Konstellationsverhältnisse schließen.

In Tab. 1 sind die Banden im Bereich der C—Br-Valenzschwingungen enthalten.

Tabelle 1
d,l-Dibromstilben

Fest	Lösung	
500	506	Gerüstschwingung des monosubstituierten Aromaten
	536	?
570	570	C—Br-gauche-Valenzschwingung
620	612	C—H-Deformationsschwingung des monosubstituierten Aromaten
	638	C—Br-trans-Valenzschwingung
670	670	C—H-Deformationsschwingung
695	695	C—H-out of plane-Schwingung des Phenylringes
meso-Dibromstilben		
500	512	Gerüstschwingung des monosubstituierten Aromaten
552	554	C—H-Deformationsschwingung
	570 (+)	C—Br-gauche-Valenzschwingung
602	618	C—H-Deformationsschwingung des monosubstituierten Aromaten
630	630	C—Br-trans-Valenzschwingung
695	695	C—H out of plane-Schwingung des Phenylringes

(+) Bande nur sehr schwach.

Die Banden nahe bei 500 und 695 cm^{-1} treten bei allen verglichenen phenylsubstituierten Verbindungen auf. Ihre Zuordnung dürfte in Übereinstimmung mit Literaturangaben gesichert sein²⁾. Das gleiche trifft für die zwischen 610 bis 620 cm^{-1} liegende Bande zu. Alle monosubstituierten, aromatischen Verbindungen zeigen dort eine Absorption von mittlerer Intensität, die im RAMAN-SPEKTRUM besonders stark ist²⁾.

Beim d,l-Dibromstilben tritt eine Bande bei 670 cm^{-1} auf, die einer C—H-Deformationsschwingung zugeordnet wird. Um die C—Br-trans-Bande³⁾ kann es sich nicht handeln, da dieselbe bei der entsprechenden meso-Form fehlt, die, wie noch zu erläutern ist, hauptsächlich als trans-Form vorliegt. Auch das Auftreten dieser Bande beim d,l-Dichlorstilben spricht gegen eine C—Br-Schwingung, die bei ähnlichen Verbindungen allgemein bei geringeren Wellenzahlen liegen würde. Diese C—H-Deformationsschwingung der d,l-Verbindungen bei 670 cm^{-1} kann eventuell mit den Symmetrieverhältnissen des Moleküls in Verbindung gebracht werden, da sie bei den sym-

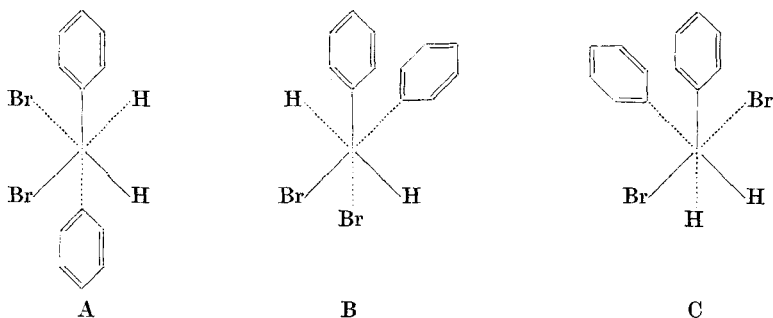
²⁾ A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry* Vol. IX. Interscience Publishers Inc., New York, S. 392, 1956.

³⁾ L. B. BELLAMY, *The Infra-red Spectra of Complex Molecules*, Methien u. C., London S. 331, 1959.

metrischen meso-Verbindungen fehlt und an ihrer Stelle eine scharfe Bande bei 554 cm^{-1} erscheint, die auch bei anderen zentro-symmetrischen aromatischen Verbindungen auftritt.

Von den beiden noch verbleibenden Banden in diesem Bereich wurde nun die höherfrequente, bei 630 bis 638 cm^{-1} liegende Bande als C—Br-trans- und die niederfrequente bei 570 cm^{-1} als C—Br-gauche-Bande festgelegt³⁾.

Danach ergibt sich für das konstellative Verhalten der beschriebenen Verbindungen folgendes Bild

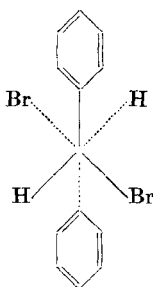


Liegt in der Lösung des d,l-Dibromstilbens sowohl trans- als auch gauche-Kontellation vor, so stellen wir in der festen Substanz nur die gauche-Kontellation fest. Die feste Substanz enthält demnach die Form A oder B, während in Lösung A oder B im Gleichgewicht mit C vorliegt. Im Falle der einfachen Halogenäthane ist, im Gegensatz zu diesen Verbindungen im festen Zustand nur die trans-Anordnung vorhanden¹⁾.

Eine Unterscheidung zwischen A und B ist schwer möglich. Beim Abzählen der stereochemischen Behinderungsgrade auf Grund der Abstoßung der Substituenten unterscheiden sich beide Formen nicht wesentlich. Der Versuch mit Hilfe von Kernresonanzspektren eine Unterscheidung von A und B zu treffen, führte ebenfalls zu keinem sicheren Ergebnis. Man könnte allenfalls auf Grund der nicht erwarteten Tatsache, daß das Resonanzsignal der C—H-Frequenz keine Aufspaltung zeigt auf eine ähnliche Kernabschirmung bei den in Lösung vorliegenden Formen schließen. Dies würde dann für B und C zutreffen, da die Kernabschirmung der Form A stärker abweichend sein sollte. Diese Aussage muß jedoch vorläufig noch hypothetisch bleiben.

Beim meso-Dibromstilben zeigt das Lösungsspektrum fast ausschließlich die trans-Form. In CS_2 und CCl_4 liegt eine sehr kleine Bande bei 570 cm^{-1} , die der gauche-Form entspricht. Hier ist also der gauche-Anteil sehr klein und fehlt im entsprechenden Festkörperspektrum völlig. Für diese Substanz

trifft daher die folgende Projektion zu, die zugleich die günstigste sterische Anordnung der meso-Form darstellt:



Die dargelegten Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Dipolmessungen⁴⁾ und röntgenographischen Arbeiten⁵⁾, wie aus Tab. 2 hervorgeht.

Tabelle 2

	μ [D]	Abstand X...X theoret.	Abstand X...X gefunden
meso-Dibromstilben	0,4–0,9	4,57 Å \sphericalangle 180°	4,50 Å
d,l-Dibromstilben	2,8	3,35 Å \sphericalangle 60°	3,85 Å
meso-Dichlorstilben	1,27		
d,l-Dichlorstilben	2,75		

Bei der meso-Verbindung ist der Vergleich der Interpretation der IR-Spektren und dieser Messungen völlig eindeutig. Für die feste d,l-Verbindung wird das Vorliegen der gauche-Form bestätigt, wobei offenbar durch die Brom/Brom-Wechselwirkung die beiden Phenylreste etwas angenähert werden und daher der Brom/Brom-Abstand auf den Wert 3,85 Å aufgeweitet wird.

Im folgenden werden die Ergebnisse bei den Dichlordiphenyläthanen mitgeteilt, die im Prinzip den entsprechenden Bromverbindungen ähnlich sind. Bei der Bandenzuordnung, die in der gleichen Weise wie bei den entsprechenden Bromverbindungen durchgeführt wurde, liegen die C—Cl-Banden bei folgenden Wellenzahlen:

	Lösung	Fest
C—Cl (gauche)	595	590
C—Cl (trans)	720	710

Die anderen Banden in diesem Gebiet bei 550, 618, 665, 695 sowie zwischen 730 bis 800 (Bandengruppe), treten ebenfalls bei den beschriebenen

⁴⁾ A. WEISSBERGER, J. org. Chem. **2**, 245 (1937).

⁵⁾ J. D. McCULLOUGH, J. Amer. chem. Soc. **62**, 480 (1940).

Bromverbindungen auf und sind, wie oben bereits dargelegt, C—H-Deformationsschwingungen zuzuordnen.

In der Lösung des d,l-Dichlorstilbens finden wir sowohl gauche- als auch trans-Bande, wobei die erstere die größere integrale Absorptionsbreite hat. Die trans-Bande ist durch die starke Absorption bei 695 cm^{-1} und der damit verbundenen hohen Grundabsorption zu einer scheinbar höheren Intensität verlagert. Eine gute Aufspaltung beider Banden ist nur in Cyclohexan als Lösungsmittel möglich, da chlorierte Lösungsmittel an dieser Stelle nicht verwendbar sind und in CS_2 nur eine starke Verbreiterung von 695 bis 720 cm^{-1} sichtbar ist (Abb. 3).

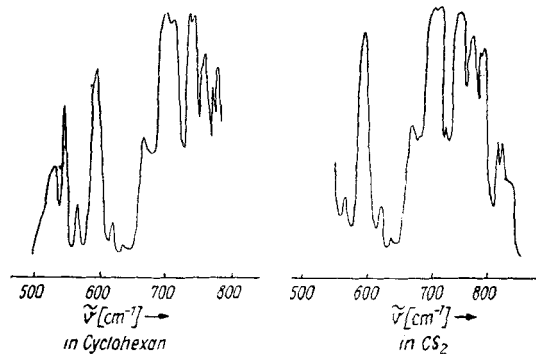


Abb. 3. d,l-Dichlorstilben

Die Lösung der d,l-Chlorverbindung enthält also neben hauptanteiliger gauche-Form einen größeren Anteil trans-Form als die beschriebene Bromverbindung. Bemerkenswert ist, daß selbst das feste d,l-Dichlorstilben neben der gauche-Bande eine beträchtliche trans-Absorption zeigt.

Beim meso-Dichlorstilben finden wir in Lösung neben hauptsächlich trans-Absorption eine gauche-Bande, die auf einen größeren gauche-Anteil schließen läßt als bei der meso-Bromverbindung. Dies unterstreicht auch das gegenüber der Bromverbindung verdoppelte Dipolmoment der meso-Form in Tab. 2. Dagegen ist im festen meso-Dichlorstilben die gauche-Bande völlig verschwunden. Wie die feste meso-Bromverbindung liegt auch die Chlorverbindung nur in der trans-Form vor.

Soweit können bereits aus dem Vergleich von Festkörper und Lösungsspektren die Konstellationsverhältnisse rotationsfähiger Systeme erkannt werden. Dieser Nachweis rotationsisomerer Formen konnte nun durch Aufnahme von IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen noch vervollständigt werden.

In C_2Cl_4 wurden bei Raumtemperatur, 70°C , 100°C und 120°C die Spektren obiger Substanzen aufgenommen. Dabei zeigen zunächst einmal alle Banden mit zunehmender Temperatur eine Intensitätsverminderung, die auf eine Verringerung der Dichte zurückzuführen ist.

Im Bereich der C-Halogen-schwingungen ist die Lage, die Intensität sowie die Anzahl der Banden unverändert. Wahrscheinlich ist der Temperatureffekt möglicher konstellativer Veränderungen bei der an sich starken C-Halogenabsorption zu gering. Dagegen gehen zwischen 1000 bis 1200 cm^{-1} deutliche

Veränderungen vor sich. Dieser Bereich wird auch in der Literatur zur Untersuchung flüssiger Dihalogenäthane⁶⁾ bei verschiedenen Temperaturen betrachtet. In Abb. 4 ist die festgestellte Veränderung im Falle des d,l-Dibromstilbens bei 25 °C, 70 °C, 100 °C und 120 °C dargestellt.

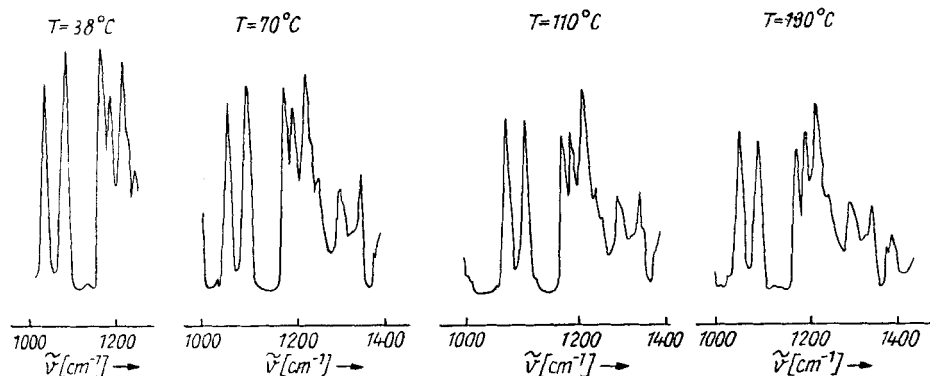


Abb. 4. d,l-Dibromstilben in Abhängigkeit von der Temperatur

Die Banden bei 1040 und 1180 cm^{-1} zeigen, wie das gesamte Spektrum die normale Intensitätsverminderung, während die Banden bei 1080 und 1165 cm^{-1} wesentlich stärker zurückgehen und bei 120 °C sogar kleiner sind als die vorgenannten. Alle 4 Banden finden sich mit durchaus unterschiedlicher Intensität auch bei anderen Diphenyläthanverbindungen und sind mit

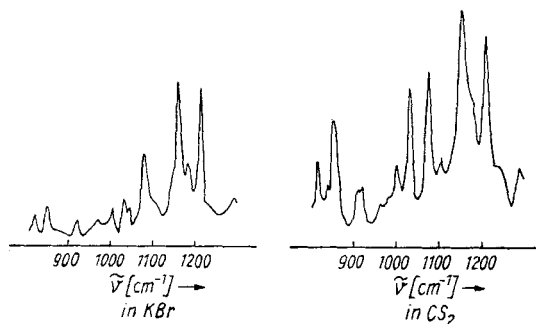


Abb. 5. d,l-Dibromstilben

den C—H-Deformations-schwingungen der C—C-Brücke in Verbindung zu bringen. Das Diphenyläthan selbst weist in diesem Bereich bei nahezu gleichen Wellenzahlen ebenfalls 4 Banden auf, die jedoch keine Temperaturabhängigkeit erkennen lassen. Weiterhin soll noch bemerkt werden, daß die Intensitätsver-

schiebung der 4 Banden umkehrbar ist, das heißt, bei Normaltemperatur erscheint wieder das ursprüngliche Spektrum, so daß auch Veränderungen an der Substanz ausgeschlossen sind. In CS_2 sind diese 4 Banden ebenfalls vorhanden, wobei hier die Intensitätsverhältnisse verändert sind und die

⁶⁾ A. WEISSBERGER, *Technique of Organic Chemistry*, Vol. IX, Interscience Publ. Inc., New York S. 415, 1956.

Bande bei 1165 cm^{-1} stark überwiegt. Das gleiche gilt auch für das Festkörperspektrum (Abb. 5). Da sowohl in Lösung als auch besonders in der Substanz selbst die *gauche*-Form bevorzugt ist, sollte man die Temperaturverschiebung dieser Banden mit einem Übergang der energetisch günstigeren in die weniger stabile Form, in diesem Falle die *trans*-Form in Verbindung bringen.

Beim meso-Dibromstilben ist dagegen keine wesentliche Änderung mit der Temperatur festzustellen. Die beiden Banden bei 1040 und 1080 cm^{-1} zeigen eine Verschiebung von maximal 3% im Gegensatz zu 12% bei der entsprechenden *d,l*-Verbindung. In diesem Temperaturbereich ist die Energiezufuhr offenbar nicht groß genug, um die stabile *staggered*-Form stärker zu beeinflussen.

Die Temperaturabhängigkeit der beiden Dichlorstilbene ist nicht so einwandfrei zu erkennen, da die Banden in dem betrachteten Bereich bei etwas anderen Wellenzahlen liegen und durch Eigenabsorption des Lösungsmittels in ihrer Sicherheit beeinträchtigt werden. Hier können lediglich die beiden Banden bei 1030 und 1080 cm^{-1} zum Vergleich herangezogen werden, die beim *d,l*-Dichlorstilben auch eine Verschiebung von etwa 12% aufweisen und damit die gleichen Verhältnisse wie bei der entsprechenden Bromverbindung anzeigen.

Im Falle der meso-Chlorverbindung wurden etwa 8% Verschiebung der Banden bei 1030 und 1080 cm^{-1} festgestellt, woraus wieder auf die geringere Stabilität der *staggered*-Form bzw. den leichteren Übergang von *trans*- zur *gauche*-Form geschlossen werden kann. Damit unterstreichen die IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen die oben bereits dargelegten Ergebnisse und sichern gleichzeitig den Nachweis rotationsisomerer Formen bei den beschriebenen Verbindungen.

Neben der Klärung der Konstellationsverhältnisse in Lösung und in fester Form sollte zum Vergleich mit einfachen Dihalogenäthanen auch die flüssige Substanz untersucht werden. Die *d,l*-Verbindungen schienen auf Grund ihrer relativ niedrigen Schmelzpunkte geeignet zu sein. Dazu wurde eine KBr-Tablette der Substanz über den Schmelzpunkt erhitzt und bei Normaltemperatur, aber auch höheren Temperaturen das IR-Spektrum aufgenommen. Nach dieser Methode hält sich die Substanz lange Zeit im unterkühlt-flüssigen Zustand⁷⁾. Bei der auf diese Weise durchgeführten Untersuchung des *d,l*-Dibromstilbens erwies sich jedoch, das Spektrum der auf etwa 120°C erhitzten KBr-Tablette, bei Normaltemperatur aufgenommen, weitgehend identisch mit dem Spektrum der meso-Verbindung. Dies ist besonders dann der Fall, wenn sehr langsam abgekühlt wird. Dabei läßt sich

⁷⁾ W. KUTZELNIGG, G. NONNENMACHER u. R. MECKE, Chem. Ber. **93**, 1279 (1960).

das Fortschreiten der Umwandlung IR-spektroskopisch verfolgen. Diese thermische Isomerisierung erreicht man ebenfalls durch Erhitzen der reinen Substanz über den Schmelzpunkt, sowie schonender durch Kochen der Substanz in stark polaren Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Malonester. Dabei scheint die Temperatur für die Umlagerung weniger von Bedeutung zu sein als vielmehr die Polarität des Lösungsmittels. Die Ausbeute der Isomerisierung beträgt etwa 70%. Auch d,l-Dichlorstilben sowie d,l-1,2-Diphenylsuccino-dinitril konnten durch Kochen in Eisessig in die betreffenden meso-Formen umgelagert werden. Bei diesen Verbindungen erfolgt die thermische Isomerisierung nur zu etwa 50%. Auf diese unterschiedlichen Verhältnisse wird in einer weiteren Arbeit eingegangen werden.

Experimentelle Daten

Die IR-Spektren wurden mit dem Spektralphotometer UR 10 des VEB Carl Zeiss Jena durchgeführt. Zur Aufnahme der IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen benutzten wir Flüssigkeitsküvetten von 1–2 mm Schichtdicke, die mit einem Temperiermantel⁸⁾ umgeben waren, der durch einen Flüssigkeitsthermostaten geheizt wurde. Dabei wurden Meß- und Vergleichsküvette auf gleiche Temperatur gebracht und deren Übereinstimmung mit Hilfe von Thermoelementen kontrolliert. Zur Temperaturanzeige kam ein elektronischer Kompensationsbandschreiber zur Verwendung, nach dessen Eichung die Zelltemperatur der Eich-tabelle entnommen werden konnte.

⁸⁾ H. FISCHER, Z. Chem. 1, 237 (1961).

Herrn Dipl.-Phys. H. KÖHLER vom Physikalischen Institut der Universität Jena danken wir für die Aufnahme der Kernresonanzspektren.

Jena, Institut für Organische Chemie und Biochemie der Friedrich-Schiller-Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Dezember 1962.