

Charakteristische Ultrarot-Frequenzen von organischen Verbindungen mit der (C—O—C)-Gruppierung.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler und R. Leutner.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 26. Nov. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 11. Dez. 1952.)

Eine systematische Durchsicht aller einschlägiger organischer Verbindungen zeigt, daß es folgende Verknüpfungsmöglichkeiten der (C—O—C)-Gruppierung in organischen Molekülen gibt:

1. —C—O—C—
 2. =C—O—C=
 3. =C—O—C—
- Alle drei Typen können sowohl in kettenförmigen als auch in cyclischen Molekülen vorkommen; weiters kann noch bei *Typ 1* einerseits eine ein- oder mehrfache Wiederholung und andererseits die der (C—O—C)-Gruppierung nahestehende (C—O—C—O—C)-Verknüpfung auftreten. Nicht ohne Bedeutung, besonders bei *Typ 3*, ist auch, ob das Molekül in Bezug auf die (C—O—C)-Gruppierung symmetrisch oder unsymmetrisch gebaut ist.

Die Ultrarot-Spektren der Literatur, ergänzt durch zahlreiche eigene Aufnahmen, führen zu folgender eindeutiger Systematik aller (C—O—C)-Gruppierung enthaltenden Verbindungen, die in Abb. 1 mit wenigen Beispielen für jede Gruppe dargestellt ist:

a) Kettenförmige und cyclische Verbindungen (ohne wesentliche Ringspannung) des *Typ 1* (Abb. 1, Gruppen I und V) weisen eine intensive und breite Bande (antisymmetrische C—O—C-Dehnfrequenz) im Bereich zwischen 1150 und 1080 cm^{-1} auf. Kettenförmige Moleküle mit (C—O—C—O—C)-Gruppierung (Abb. 1, Gruppe III) besitzen in demselben Frequenzbereich mindestens zwei intensive Banden; cyclische Verbindungen dieser Art (Abb. 1, Gruppe VII) zeigen meistens ein Dublett zwischen 1160 und 1120 cm^{-1} und eines zwischen 1110 und 1050 cm^{-1} (Zahl der auftretenden ultrarot-aktiven Banden abhängig von der Symmetrie des Moleküls und den damit verbundenen Auswahlregeln).

b) Kettenförmige und cyclische Verbindungen des *Typ 2* (Abb. 1, Gruppen II und VI) besitzen eine intensive und breite Bande (antisymmetrische C—O—C-Dehnfrequenz) zwischen 1240 und 1150 cm^{-1} . Ein System von konjugierten Doppelbindungen an der (C—O—C)-Gruppierung erhöht noch etwas die Frequenzlage.

Es tritt demnach bei *Typ 2* gegenüber *Typ 1* eine deutlich feststellbare Frequenzerhöhung auf.

Sitzt bei der (C—O—C—O—C)-Gruppierung am C-Atom zwischen den O-Atomen eine *Doppelbindung* (Abb. 1, Gruppe IV), so kommt es

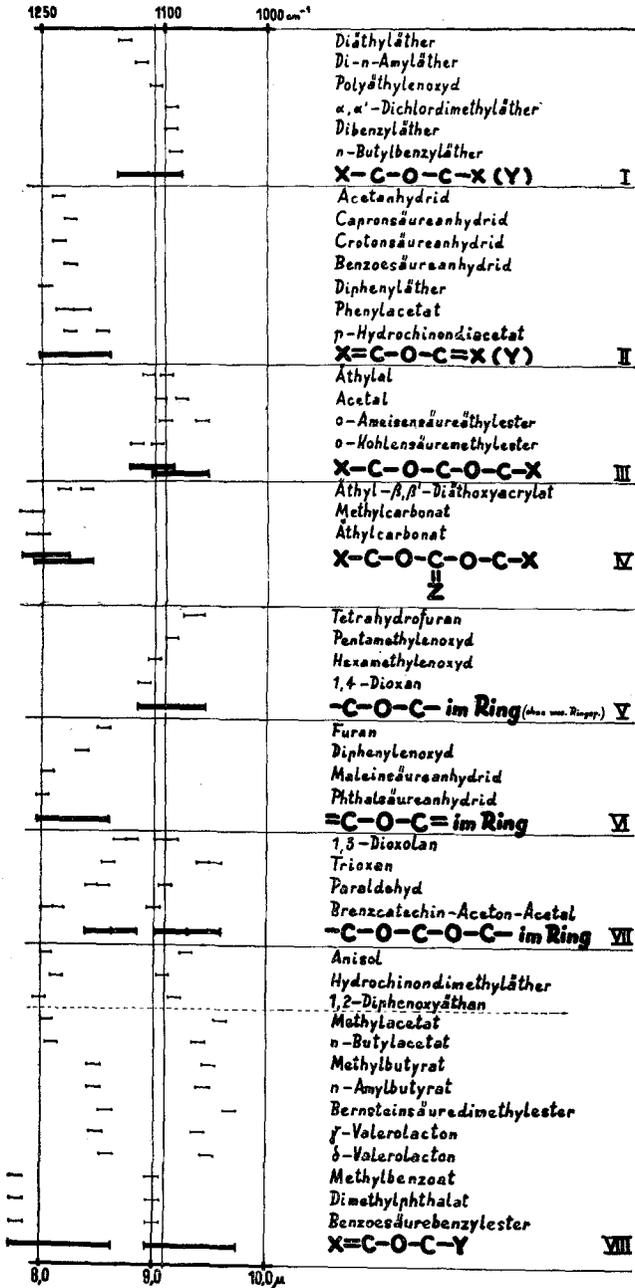


Abb. 1.

ebenfalls zu einer eindeutigen Verschiebung des Dublettes nach höheren Frequenzen (vgl. in Abb. 1: Gruppe III mit IV, Gruppe I mit II oder Gruppe V mit VI).

c) Zu *Typ 3* gehören die gemischt aliphatisch aromatischen Äther, die aliphatischen oder aromatischen Ester aliphatischer oder aromatischer Carbonsäuren und die Laktone (Abb. 1, Gruppe VIII). Diese Verbindungen weisen stets eine intensive Bande zwischen 1270 und 1150 cm^{-1} und eine zwischen 1120 und 1030 cm^{-1} auf.

Es läßt sich demnach durch Beobachtungen innerhalb eines schmalen Frequenzbereiches der Ultrarot-Spektren (1300—1000 cm^{-1}) bei einfachen Molekülen bequem und rasch eine vorerst qualitative Aussage über die Verknüpfung von (C—O—C)-Gruppen mit den anderen Atomen machen. Bei kompliziert gebauten Molekülen mit der (C—O—C)-Gruppierung sind die Banden allerdings nicht immer intensiv genug, so daß man zur Identifizierung den Vergleich mit einer größeren Anzahl homologer Verbindungen heranziehen muß.

Errata.

In der Arbeit „Zur Kenntnis der Salpetersäure. X.“ von A. Klemenc [Mh. Chem. 83, 334 (1952)] sollen auf S. 337 die Gleichungen 10, 11, 12, 16 und 17 richtig wie folgt lauten:

$$r = 1/2 (2 P_{\text{HNO}_2} - \text{Ac}), \quad (10)$$

$$c = 1/4 (2 P_{\text{HNO}_2} - 5 \text{Ac}). \quad (11)$$

$$\text{Ac} = c = r; \quad P_{\text{HNO}_2} = 2r = 2c. \quad (12)$$

$$r = 1/2 P_{\text{HNO}_2}, \quad (16)$$

$$c = \text{Ac} - 1/2 P_{\text{HNO}_2}. \quad (17)$$

Die Schlußfolgerungen bleiben jedoch bestehen.

In der Arbeit „Elektronenmikroskopische Untersuchung krankhafter Verkalkungsherde in menschlichen Geweben“ von F. Grasenick, A. Propst und M. Ratzenhofer [Mh. Chem. 83, 1062 (1952)] soll es auf S. 1067, Zeile 5 und 6 von unten statt „u. a. ist an organische Calciumverbindungen zu denken“ richtig heißen: „u. a. ist an fettsaures Calcium und an Calciumoxalat zu denken“.

In der Arbeit „Brommethylierung des Acetophenons“ von L. Schmid und H. Schultes [Mh. Chem. 83, 1184 (1952)] ist auf S. 1185 nach Zeile 11 von oben die Formel des Phthalimidkaliums falsch gedruckt. Sie soll richtig

