

Spektroskopische Studien über die Assoziation von Alkohol an Ketone

Von

J. Derkosch und W. Kaltenecker

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

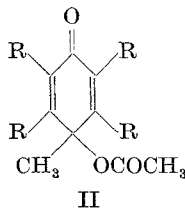
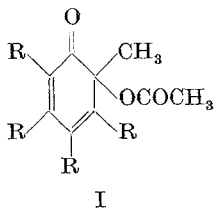
Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. Juli 1959)

Es wird die Assoziation von Alkohol an Derivate der Cyclohexadienone im Gebiet des UV und IR untersucht. Dabei zeigt sich bezüglich der Lage des Assoziationsgleichgewichtes ein deutlich nachweisbarer Einfluß bestimmter Konstitutionen bzw. Konfigurationen. Diese Ergebnisse werden auf andere Ketone angewandt, wobei sich teilweise eine analoge Abhängigkeit des Assoziationsgleichgewichtes ergibt.

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über die Absorptionsspektren der Chinolacetate haben wir uns auch mit dem spektralen Verhalten der Lösungen dieser Verbindungen in Alkohol ausführlicher beschäftigt und zum Teil bereits darüber berichtet¹. Im folgenden möchten wir die Ergebnisse aus den IR- und UV-Spektren — was die letzteren betrifft, nur ergänzend — dieser Lösungen darlegen. Es wird sich dabei zeigen, daß diese Ergebnisse, auf andere Ketone übertragen, von allgemeinerem Interesse sein können.

Wie wir bereits in unserer ersten Mitteilung¹ ausgeführt haben, zeigen



¹ J. Derkosch und W. Kaltenecker, Mh. Chem. 88, 778 (1957).

o-Chinolacetate (I) und p-Chinolacetate (II) im UV-Spektrum zwei Bandensysteme, ein kurzwelliges hoher Intensität und ein längerwelliges niederer Intensität. Das kurzwellige wird nach *Burawoy*² als K-Band oder nach *Kasha*³ als $\pi-\pi^*$ -Übergang bezeichnet, das langwellige als R-Band bzw. als $n-\pi^*$ -Übergang. Wir wollen hier im Anschluß an unsere erste Arbeit *Burawoys* Nomenklatur beibehalten.

Das R-Band zeigt bei o- und p-Chinol-acetaten in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan eine Feinstruktur, die als Überlagerung der CO-Valenzschwingung des angeregten Zustandes mit dem Elektronenübergang zu interpretieren ist. Diese Deutung wird durch den Abstand der Teilmaxima entsprechend einer Streckschwingung der C—O-Einfachbindung sowie durch die Bandenkontur des R-Bandes — welche nach dem *Franck-Condon*-Prinzip für eine erhebliche Bindungslockerung im angeregten Zustand spricht — gestützt. Eine solche Feinstruktur im R-Band des UV-Spektrums tritt bei endocyclischen konjugierten Ringketonen fast durchwegs auf⁴, nicht hingegen bei aliphatischen Ketonen oder exocyclisch konjugierten Ringketonen. Ausnahmen von dieser Regel werden in Fällen beobachtet, wo entsprechende Substituenten durch niederfrequente Schwingungen ein Verschmieren der Aufspaltung bewirken können; dies ist z. B. bei 2-Hydroxy-o-chinoldiacetaten der Fall¹. Solche Unterschiede im R-Band der Spektren verschiedener Ketone können im Rahmen von Konstitutionsfragen von erheblicher Bedeutung werden.

Geht man von einem unpolaren Lösungsmittel zu einem polaren wie Alkohol über, so verschwindet die Feinstruktur der R-Bande, zusätzlich wird die Bande nach Blau verschoben.

Die Ursache des Unterschiedes zwischen Alkohol- und Hexanspektrum von Ketonen ist viel diskutiert worden. *McConnell*⁵ zieht zur Erklärung der Blauverschiebung der R-Bande in polaren Lösungsmitteln Vorstellungen über die Solvatationsenergie im Grundzustand und angeregten Zustand heran. *Brealey* und *Kasha*⁶ nahmen eine Brückenbindung zwischen Carbonylgruppe und Alkohol an und untersuchten den Einfluß von Wasserstoffbrückenbindungen auf das R-Band am Beispiel des Benzophenons. Sie konnten überzeugend demonstrieren, daß die OH-Gruppe des Alkohols an die C=O-Gruppe assoziiert und daß diese Assoziation sowohl für die Blauverschiebung als auch für die Verschmierung der Banden einer Feinstruktur überwiegend verantwortlich ist.

Wir haben untersucht, welche Aussagen man über diese Frage aus dem spektralen Verhalten der Chinolacetate erhalten kann. Um den

² A. *Burawoy*, J. Chem. Soc. [London] **1939**, 1177.

³ M. *Kasha*, Disc. Faraday Soc. **9**, 14 (1950).

⁴ Y. R. *Naves* und G. *Papazian*, Helv. Chim. Acta **25**, 1023 (1942).

⁵ H. *McConnell*, J. Chem. Phys. **20**, 700 (1952).

⁶ G. J. *Brealey* und M. *Kasha*, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 4462 (1955).

Einfluß der Dielektrizitätskonstanten auf die Lage und die Feinstruktur des R-Bandes zu ermitteln, haben wir Mesityl-o-chinolacetat in Hexan, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Dioxan, Pyridin und Acetonitril — also Lösungsmittel mit einem DK-Bereich von 2 bis 39 — im interessierenden Wellenlängenbereich der R-Bande vermessen. Das Er-

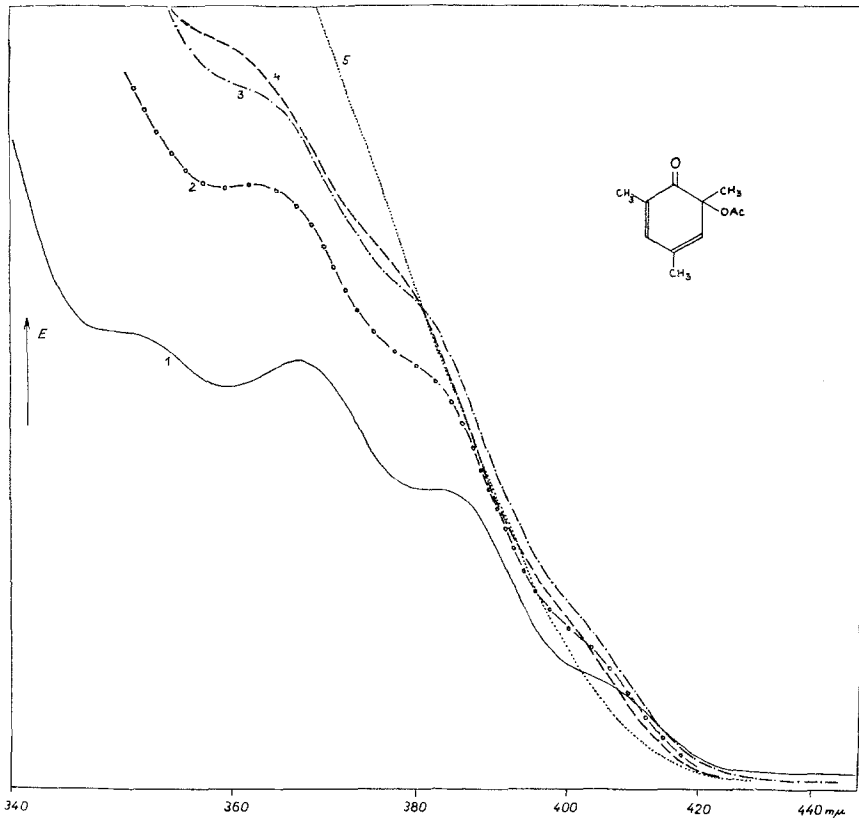


Abb. 1. R-Band von 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat in verschiedenen Lösungsmitteln 0,018 Mol/l

- | | | |
|---|-------|-------------|
| 1 | | Cyclohexan |
| 2 | | Dioxan |
| 3 | | Pyridin |
| 4 | | Acetonitril |
| 5 | | Äthanol |

gebnis dieser Messungen ist in der Abb. 1 wiedergegeben. Man kann daraus entnehmen, daß mit zunehmender DK des Lösungsmittels erstens die Feinstruktur immer schwächer ausgeprägt ist, zweitens die Maxima und Wendepunkte der Feinstrukturbanden nach Blau verschoben werden und drittens damit auch ein Anstieg der Extinktion der Teilmaxima verbunden ist. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang erscheint, daß im Acetonitril mit einer DK von 38,8 eine allerdings nur mehr schwach aus-

geprägte Feinstruktur in Form schwacher Inflexionen immer noch zu beobachten ist. Berücksichtigt man, daß Äthanol eine DK von 25, tert. Butylalkohol, wo prinzipiell analoge Beobachtungen gemacht wurden, eine DK von 11,4 hat, so kommt man zu dem Schluß, daß die DK für die Verschmierung der Feinstruktur des R-Bandes von sekundärer Bedeutung ist und demnach die Assoziation von primärer Bedeutung sein muß; sie ist als eine intermolekulare Wasserstoff-brückenbindung zwischen Ketonsauerstoff und dem Wasserstoff der Hydroxylgruppe anzunehmen.

Ein weiteres wichtiges Ergebnis zur Frage des Einflusses der Wasserstoff-brückenbindung auf das R-Band der UV-Spektren liefern die Chinole, worauf wir bereits kurz in unserer ersten Arbeit verwiesen haben¹. Danach zeigen p-Chinole im Bereich der Elektronenanregung gleiches spektrales Verhalten wie die p-Chinolacetate. Die o-Chinole, die, wie das IR-Spektrum eindeutig beweist, eine intramolekular assoziierte OH-Gruppe enthalten, unterscheiden sich hingegen charakteristisch von den o-Chinolacetaten: Hier zeigt die R-Bande in Hexanlösung keine Aufspaltung. Diese Tatsache beweist, daß eine Wasserstoff-brückenbindung allein, unabhängig vom Wert der DK des Lösungsmittels, die Feinstruktur im R-Band vollständig zerstören kann.

Was eine zu erwartende Blauverschiebung des R-Bandes von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol⁷ gegenüber dem des analogen Chinolacetates (beide in Hexan gemessen) betrifft, so ist darüber eine eindeutige Aussage kaum möglich, da ein Vergleich der Wellenlängen des Wendepunktes beim Chinol mit denen der Maxima des Chinolacetates, oder eines Mittelwertes davon unzulässig erscheint. Um auch Einblick in die Lage des Assoziationsgleichgewichtes $\text{Keton (Chinolacetat)} + \text{Alkohol} \rightleftharpoons \text{Assoziat}$ zu gewinnen, wurden die UV-Spektren mehrerer Chinolacetate in Mischungsreihen Äthanol-Tetrachlorkohlenstoff verschiedener Alkoholkonzentration aufgenommen. Dabei war festzustellen, daß die Feinstruktur der R-Bande mit zunehmender Alkoholkonzentration immer schwächer ausgeprägt ist und bei 10—30 Vol. % Alkohol praktisch keine Struktur mehr beobachtet wird, die Wellenlänge der einzelnen Maxima bzw. Wendepunkte nicht oder nur wenig verändert wird.

Brealey und *Kasha* verwendeten in ihrer zitierten Arbeit⁶ über die Assoziation bei Benzophenon Hexan-Äthanolgemische, während wir Tetrachlorkohlenstoff als unpolare Komponente benützten, um direkte Vergleiche mit den im IR gewonnenen Ergebnissen ziehen zu können.

⁷ Dieses Chinol wurde bisher als 2,4,6-Trimethyl(= Mesityl-)o-chinol angesehen. Über den Beweis der Konstitution als 2,3,5-Trimethyl-o-chinol wird an anderer Stelle berichtet werden. (*J. Derkosch* und *W. Kaltenecker* Mh. Chem. **90**, im Druck (1959).

Der Nachteil unseres Verfahrens liegt darin, daß die Feinstruktur in den Spektren der Chinolacetate ein reinem Tetrachlorkohlenstoff so wenig ausgeprägt ist, daß die Festlegung der nur mehr als Wendepunkte beobachtbaren Teilmaxima mit einer beträchtlichen experimentellen Unsicherheit behaftet ist, die in den Alkoholmischungen naturgemäß noch weiter erhöht wird. Der obigen Feststellung, daß sich die Lage der Maxima und Wendepunkte nicht oder nur wenig ändert, kann daher kein zu großes Gewicht beigemessen werden. Ähnliche Überlegungen gelten bezüglich des Zusammenhanges zwischen Extinktion und Alkoholkonzentration. Die Änderungen der Extinktion sind so gering, daß die Meßfehler von gleicher Größenordnung werden und die Ergebnisse daher keineswegs quantitativ interpretierbar sind.

Immerhin darf aus der Veränderung der Feinstruktur in der Mischungsreihe Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff aber noch ein weiterer Schluß gezogen werden. In der 1proz. alkoholischen Lösung (einprozentig, bezogen auf die Mischung Alkohol-Tetrachlorkohlenstoff), in der das Molverhältnis Chinolacetat zu Alkohol etwa 1:10 bis 1:100 beträgt — wobei die Alkoholmoleküle als monomer in Rechnung gesetzt wurden — ist die Feinstruktur noch deutlich zu sehen; bei einem Molverhältnis von 1:1000 etwa ist die Feinstruktur praktisch verschwunden. Berücksichtigt man noch, daß die Alkoholmoleküle in den konzentrierteren Lösungen sicher nur teilweise monomer vorliegen — der molare Überschuß von Alkohol gegenüber Chinolacetat mit steigender Konzentration also nicht linear ansteigt — so kann man qualitativ folgern, daß das Assoziationsgleichgewicht keineswegs extrem auf einer der beiden Seiten des Gleichgewichtes liegt. Eine Schätzung der Verhältnisse läßt eine Gleichgewichtskonstante in der Größenordnung von 1 erwarten, das heißt mit anderen Worten, daß die Assoziatbildung mit Alkohol gegenüber dem freien Keton eher benachteiligt ist. Aus den oben angedeuteten erheblichen experimentellen Fehlermöglichkeiten bei der Bestimmung der Extinktion von Wendepunkten erscheint es praktisch aussichtslos, zu quantitativen Resultaten über den Assoziationsgrad Chinolacetat-hydroxylgruppenhaltiges Lösungsmittel zu gelangen. Schon jetzt sei kurz erwähnt, daß die weiter unten beschriebenen IR-Untersuchungen zu qualitativ damit übereinstimmenden Schlüssen kommen lassen.

Auf Grund der geschilderten Ergebnisse der UV-Spektren ist zu folgern, daß die DK des Lösungsmittels wohl einen gewissen Einfluß auf die Feinstruktur der R-Bande hat, daß aber zur Erklärung des spektralen Verhaltens von Ketonen in OH-gruppen-hältigen Lösungsmitteln eine Wasserstoffbrückenbindung angenommen und dieser auch gegenüber dem Einfluß der DK die überragende Bedeutung zugemessen werden muß. Die folgende Tab. 1 soll nochmals einen kurzen Überblick der Ergebnisse gewähren.

Tabelle 1

Charakteristik des Lösungsmittels	Feinstruktur beobachtet	Beispiel
DK klein, keine H-Brücken	ja	Chinolacetate in Hexan
DK klein, H-Brücken	nein	o-Chinole in Hexan
DK groß, keine H-Brücken .	schwach	Chinolacetate in Acetonitril
DK groß, H-Brücken	nein	Chinolacetate in Äthanol

Es war nun von großem Interesse, die aus den UV-Spektren gewonnenen Erkenntnisse mit denen zu vergleichen, die sich aus den IR-Spektren der Chinolacetate gewinnen lassen. Die Existenz von Wasserstoffbrücken kann IR-spektroskopisch aus den Verschiebungen der Valenz-

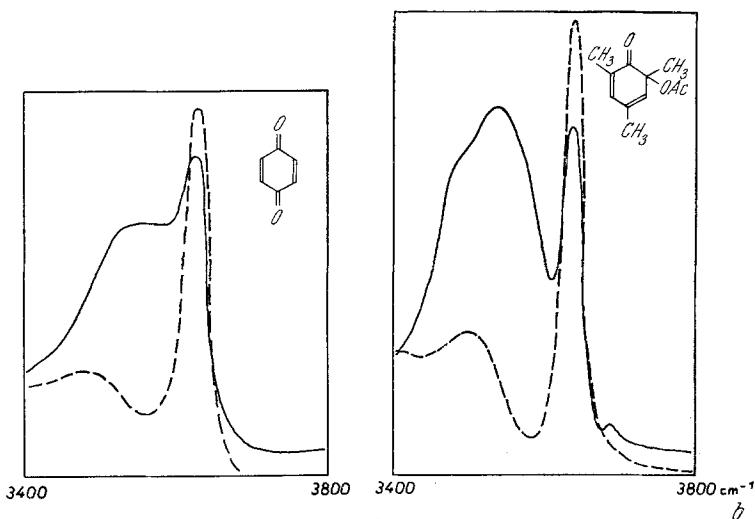


Abb. 2. ν -OH-Schwingung bei Assoziation mit Carbonylverbindungen
 a . . . p-Benzochinon b . . . 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat
 — — — — — Äthanol in CCl_4
 ————— a, bzw. b in Äthanol CCl_4 bei gleicher Konzentration

frequenzen der an der Wasserstoffbrückenbildung beteiligten Gruppen, in unserem Fall der OH und C=O, gegenüber ihrem normalen Wert (wo sicher eine Brückenbindung auszuschließen ist) nachgewiesen werden. Die ν -OH des Donormoleküls spricht hierbei empfindlicher an als die ω -C=O des Acceptormoleküls⁸. Die H-Brücke besteht zwischen dem Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe und dem nichtanteiligen Elektronenpaar des Ketosauerstoffs, die Bindung O—H wird erheblich stärker beeinflusst als die Bindung C=O.

Zur Prüfung des Einflusses der Wasserstoffbrückenbindung auf die

⁸ S. Searles, M. Tamres und G. M. Barrow, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 71 (1953).

ν -OH-Frequenz haben wir eine verd. Lösung von Äthanol in Tetrachlorkohlenstoff mit einer gleichen Lösung, die zusätzlich noch ein Chinolacetat enthielt, im $3\ \mu$ -Gebiet verglichen⁶. Wie aus der Abb. 2b zu ersehen ist, wird dabei die Intensität der freien ν -OH (bei ca. $3640\ \text{cm}^{-1}$) erheblich verringert, während eine starke, der assoziierten ν -OH entsprechende Bande bei ca. um $100\ \text{cm}^{-1}$ kleineren Wellenzahlen neu auftritt. Die dabei zwischen den einzelnen Chinolacetaten gefundenen Unterschiede sind geringfügig. Dieser Befund entspricht vollkommen den im UV gewonnenen Ergebnissen, daß Chinolacetate mit OH-gruppenhaltigen Lösungsmitteln Assoziate bilden.

Der Einfluß einer Wasserstoffbrückenbindung auf die C=O-Valenzschwingung bewirkt im Sinne des oben Gesagten eine kleinere Erniedrigung, nämlich um $5\text{--}25\ \text{cm}^{-1}$. Wir haben eine größere Anzahl Chinolacetate und verwandter Verbindungen in einer $\text{CCl}_4\text{--C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Mischung (1:1 Vol.) (im folgenden mit LM-I bezeichnet) im Doppelbindungsgebiet vermessen und konnten feststellen, daß man die Chinolacetate nach ihrem Verhalten in diesem Lösungsmittelgemisch in zwei Gruppen einteilen kann. Die eine Gruppe (A) umfaßt solche, die in CCl_4 -Lösung und in LM-I die gleiche oder zumindest angenähert gleiche Lage der konjugierten CO-Frequenz aufweisen ($\Delta\nu' = 0\text{--}3\ \text{cm}^{-1}$, siehe z. B. Abb. 3e); die andere (B) jene Verbindungen, deren $\omega\text{-C=O}$ in LM-I deutlich niedriger liegt gegenüber der CCl_4 -Lösung ($\Delta\nu' = 7\text{--}15\ \text{cm}^{-1}$, siehe z. B. Abb. 3d). Die Ergebnisse sind neben anderen in der Tab. 2 zusammengestellt.

In den meisten Fällen war die Flanke der C=O-Bande auf der einen Seite merklich flacher als auf der anderen, und zwar bei den unverschobenen Banden — also jenen Banden, die in LM-I und CCl_4 an der gleichen Stelle liegen — auf der langwelligen (niederfrequenten), bei den verschobenen auf der kurzwelligen Seite. In manchen Fällen waren die Abflachungen zu mehr oder weniger stark ausgeprägten Schultern verstärkt. Diese Beobachtungen sind wohl so zu deuten, daß in allen Fällen ein Gleichgewicht $\text{Keton} + \text{Alkohol} \rightleftharpoons \text{Assoziat}$ vorliegt und das die Form der Bande bei der an sich geringen Bandenverschiebung entscheidend beeinflusst.

Das charakteristische Strukturmerkmal der Verbindungen der Gruppe A mit $\Delta\nu' \cong 0$ ist die substituierte 6-Stellung bei den o-Chinolacetaten und die substituierte 2- und 6-Stellung bei den p-Derivaten. Das heißt also, daß die o- und o'-Stellungen zur C=O-Gruppe bei den Substanzen dieser Gruppe Substituenten tragen. Es liegt nahe, diesen Effekt als sterische Hinderung der Assoziation zu deuten und die verschobene Bande dem Assoziat, die unverschobene hingegen der freien Carbonylverbindung zuzuordnen. Die Abflachungen und Schultern in den Bandenflanken wären im Sinne des oben Gesagten als Hinweis darauf zu deuten, daß

Tabelle 2

Verbindung	ω -C=O d. CH ₃ COO- in		(konj.) ω -C=O		C=C		
	LM—I	CCl ₄	LM—I	CCl ₄	LM—I	CCl ₄	
2-Methyl-o-chinolacetat	1730	1749	1752	1680	1687	1634	1636
2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat	1728	1744	1742	1676	1677	1658	1664
2,3-Dimethyl-o-chinolacetat	1729	1748	1748	1675	1684	1640	1644
2,4-Dimethyl-o-chinolacetat	(1731)	1746	1748	1679	1689	1658	1661
2,5-Dimethyl-o-chinolacetat	(1732)	1753	1752	1668	1682	1649	1650
2,6-Dimethyl-o-chinolacetat		1744	1744	1679	1679	1645	1646
2-Methyl-6-tert.-butyl-o-chinolacetat . .	1730	1744	1744	1680	1679	1644	1645
2,6-Di-tert.-butyl-o-chinolacetat*	1732	1747	1747	1677	1678	1657	1659
2,3,5-Trimethyl-o-chinolacetat		1749	1750	1678	1686	1636	1639
2-Phenyl-o-chinolacetat	1736	1749	1750	1675	1689	1625	1625
1-Methyl-1,2-naphthochinolacetat	1732	1749	1750	1687	1687		
1-Methyl-1,2-naphthochinol				1681	1681		
2,3,5-Trimethyl-o-chinol				1667	1671	1644	1645
4-Methyl-p-chinolacetat	1735	1758	1758	1666	1674	1628	1639
4-Phenyl-p-chinolacetat	(1739)	1759	1759	1667	1672	1629	1632
2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat		1744	1743	1677	1680	1639	1649
4-Methyl-p-chinol				1669	1682	1640	1640
2,4,6-Trimethyl-p-chinol				1674	1673	1639	1640
6,6-Dimethyl-cyclohexadien-(2,4)-on-(1)				1657	1666	1629	1633
4-Methyl-4-dichlormethyl-cyclohexa- dien-(2,5)-on-(1)				1668	1679	1630	1636
2-Hydroxy-o-chinoldiacetat				1692	1702		
4-Methyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1693	1705		
4,5-Dimethyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1683	1690		
6-Methyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1693	1694		
4,6-Dimethyl-2-hydroxy-o-chinoldiacetat				1696	1697		
p-Benzochinon				1665	1665		
2,3-Dimethyl-p-benzochinon				1650	1650		
Bromanil				1680	1682		
2,2',6,6'-Tetra-tert.-butyl-diphenochinon				1597	1598		
Aceton				1711	1718		
Di-isopropylketon				1705	1713		
Pinakolin				1702	1710		
Diacetyl-äthylen				1686	1687		
Crotyliden-aceton				1664	1673		
Mesityloxyd				1681	1693		
Cyclohexanon				1703	1713		
Cyclohexen-(2)-on-(1)				1666	1689		
Menthon				1701	1711		
Pulegon				1684	1684		
Acetophenon				1679	1692		
Benzophenon				1664	1664		
Fluorenon				1720	1721		
Dibenzylidenaceton				1669	1676		

* Reinheitsgrad unbekannt

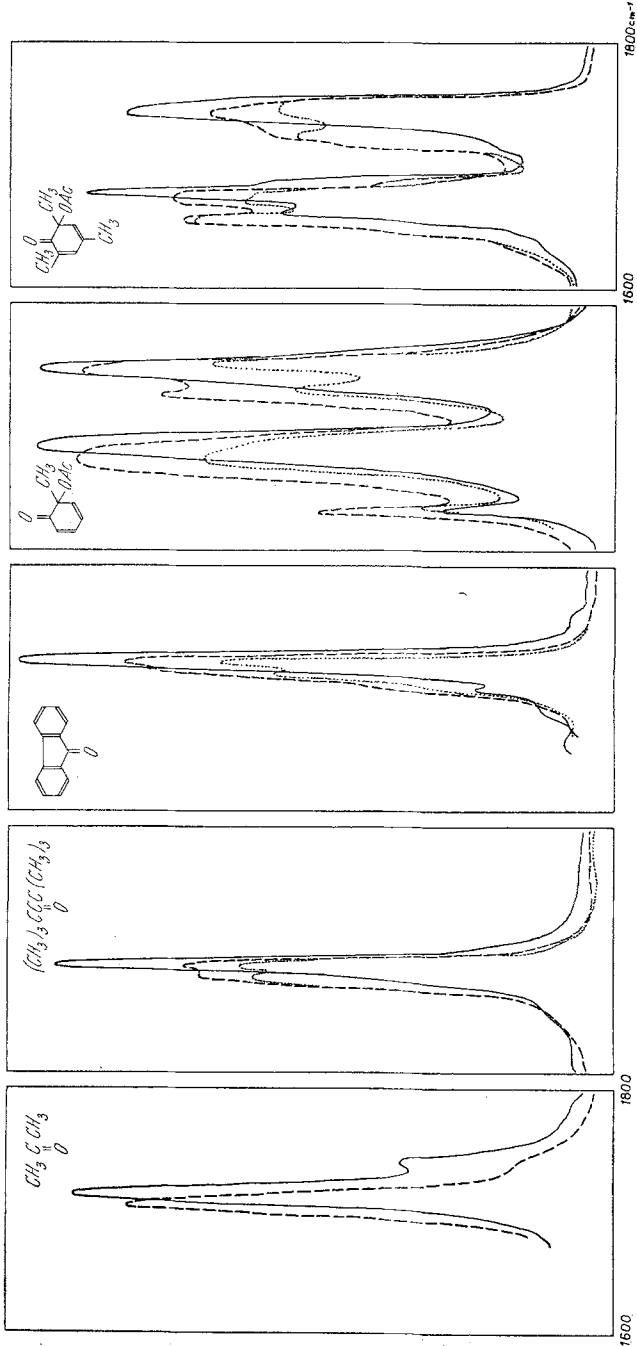
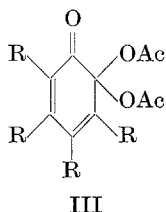


Abb. 3. Verschiebung der ω -C=O-Schwingung von Carbonylverbindungen in alkoholischen Lösungen
 Lösung in Tetrachlorkohlenstoff; — — — Lösung in Äthanol 1 : 1 (LM-D); Lösung in Äthanol

- a Aceton
- b Fluorenon
- c 2-Methyl-o-chinolacetat
- d 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetat
- e

auch bei „Hinderung“ ein Gleichgewicht der Assoziation vorliegt. Es sei noch erwähnt, daß die Lage bzw. Aufspaltung der ω -C=O der Acetatgruppe (vgl. Tab. 2) ebenfalls eindeutig für ein Gleichgewicht Keton-Assoziat spricht. Qualitative Schätzungen führen zu einer analogen Lage des Gleichgewichtes wie aus den UV-Spektren.

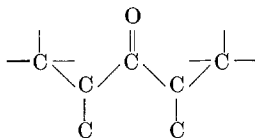
Wir haben unsere Untersuchungen auch auf andere Derivate der Cyclohexadienone ausgedehnt, wie z. B. die Diacetate III, und konnten



auch bei diesen feststellen, daß stets dann, wenn o- und o'-Stellung durch Substituenten besetzt waren, die Lage der C=O-Frequenz in Tetrachlorkohlenstoff und LM-I gleich waren. War hingegen mindestens eine der beiden o-Stellungen durch ein H-Atom besetzt, dann war die ω -C=O-Frequenz in LM-I gegenüber CCl_4 zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Allerdings treten bei einigen der zuletzt genannten Verbindungen oder verwandten davon Komplikationen auf, die eine Deutung der Banden erschweren. So zeigt 4-Methyl-4-dichlormethylcyclohexadien-(2,5)-on-(1) in CCl_4 zwei annähernd gleich starke Banden bei 1668 und 1679 cm^{-1} , von denen die höherfrequente in LM-I verschwindet. Auf diese Weise kann z. B. diese Verbindung noch eindeutig der Gruppe B zugeordnet werden.

Um die Vorstellung einer „sterischen Hinderung“ der Assoziation bei Cyclohexadienonen, welche zur CO-Gruppe o,o'-disubstituiert sind, zu überprüfen, haben wir das Verhalten auch anderer Ketone gegenüber Alkohol untersucht. Das Ergebnis ist ebenfalls in der Tab. 2 zusammengestellt.

Das Gerüst der Chinolacetate der Gruppe A wird durch die nebenstehende Skizze, soweit es die Umgebung der CO-Gruppe betrifft, wiedergegeben. Demnach wäre modellmäßig zu erwarten, daß immer dann,



wenn ein Keton eine solche Struktur besitzt, bzw. eine solche Konformation einnehmen kann, eine Hinderung der Assoziation beobachtbar sein

müßte. Beim Fluorenon liegt eine der Gruppe A analoge Struktur der Umgebung der CO-Gruppe vor, und tatsächlich ist dort nur eine schwache, als Schulter auftretende verschobene Bande (vgl. Abb. 3c) beobachtbar. Aber auch das kaum eben gebaute Benzophenon zeigt keine verschobene Bande in LM-I, was mit der einfachen Vorstellung einer räumlichen Hinderung nicht erklärbar ist. Wohl kann man beim Benzophenon die zweifellos gegenüber aliphatischen Ketonen stark erniedrigte Basizität des Carbonylsauerstoffs dafür verantwortlich machen, aber unseres Erachtens reicht dieser Effekt nicht vollständig zur Erklärung aus. Wie weiter unten ausgeführt, zeigen auch manche aliphatische Ketone neben der verschobenen Bande noch eine unverschobene, die auf eine Behinderung der Assoziation hindeutet, wobei z. B. gegenüber Aceton keine Basizitätsänderungen des Carbonylsauerstoffs in Betracht zu ziehen wären. Wieweit demnach neben dem dominierenden energetischen Anteil des Assoziationsgleichgewichtes auch ein entropischer — von der räumlichen Anordnung der Substituenten abhängiger — Anteil eine Rolle spielt, kann aber ohne Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante nicht beantwortet werden.

Wie bereits kurz erwähnt, haben wir eine Reihe aliphatischer und alicyclischer, gesättigter und ungesättigter Ketone in den Kreis unserer Betrachtungen miteinbezogen; die entsprechenden Ergebnisse bilden einen Teil der Tab. 2. Bei Pivalon, Pinakolin, Menthon und Cyclohexenon liegt das Assoziationsgleichgewicht so, daß neben der verschobenen Bande auch die unverschobene Bande auftritt. In der Tab. 2 ist nur die verschobene Bande, wenn sie überhaupt auftritt, unter der Spalte LM-I angeführt. Zum Teil wird man auch hier die unvollständige Assoziation mit rein energetischen Betrachtungen, wie sie für das Benzophenon noch in Betracht kämen, die Unterschiede der Assoziation bei so ähnlich gebauten Verbindungen wie 4-Methyl-p-chinolacetat und 2,4,6-Trimethyl-p-chinolacetat oder Diisopropylketon und Pinakolin nicht restlos erklären können, da, wie bereits oben erklärt, die Basizität des Carbonylsauerstoffs dabei nur wenig verändert wird. Es scheint also nicht unberechtigt, entropische Effekte zur Erklärung in Erwägung zu ziehen.

Wir haben noch einige der Verbindungen, die in LM-I zwei CO-Banden aufweisen, in reinem Alkohol und in $\text{CCl}_4\text{—C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Mischungen verschiedener Äthanolkonzentration vermessen und konnten feststellen, daß in reinem Alkohol die verschobenen Banden intensiver und die unverschobenen schwächer als in LM-I sind, während in den Mischungen niedriger Alkoholkonzentration das Intensitätsverhältnis in der entgegengesetzten Weise verschoben ist. Diese Ergebnisse sind z. T. aus der Abb. 3 ersichtlich. Eine ganz analoge Abhängigkeit der Bandenintensität der verschobenen und unverschobenen Absorption von der Alkoholkonzentration des Lösungsmittelgemisches beobachtet man auch bei den

leicht assoziierenden Ketonen, wenn dem Tetrachlorkohlenstoff entsprechend wenig Alkohol zugesetzt wird. Bei relativ niedrigen Alkoholkonzentrationen verschwindet auch hier die verschobene Bande in zunehmendem Maß.

Schließlich haben wir unsere Messungen auf Chinone ausgedehnt, wobei aus Gründen der Beständigkeit ausschließlich p-Chinone untersucht wurden. Wie ebenfalls aus Tab. 2 ersichtlich, zeigen Chinone in LM-I keinen sichtbaren Effekt an der ω -C=O. Analoge Versuche, wie bei den Chinolacetaten, ergeben aber auch bei den Chinonen im 3 μ -Gebiet ein ähnliches Bild (vgl. Abb. 2a). Dieser Befund deutet darauf hin, daß Verschiebungen im Gebiet der Valenzfrequenz der Donorgruppe —OH— keineswegs parallel mit einer entsprechenden der Acceptorgruppe C=O zu gehen brauchten. Ähnlich wie bei Benzophenon wird man die Basizität der Carbonylsauerstoffe als niedrig ansehen müssen, so daß die prinzipiell eintretende Assoziation wohl an der ν -OH, nicht aber an der ω -C=O nachweisbar ist. Ein ähnlicher Fall liegt schließlich beim Diacetyläthylen vor.

Eine Klärung der genauen konstitutionsbedingten Verhältnisse bei der Assoziation von H-Donatoren an Carbonylgruppen wird auch durch Versuche über die Assoziation von D₂O an eine Reihe verschieden strukturierter Ketone und Chinone nicht erbracht. Aus experimentellen Gründen war die Verwendung von H₂O wegen dessen starker Eigenabsorption im 6 μ -Gebiet ausgeschlossen. Diese Versuche zeigen wohl, daß mit schwerem Wasser selbst in solchen Fällen eine Verschiebung der CO-Frequenz zu beobachten ist, wo in Alkohol nicht einmal eine Bandenaufspaltung beobachtbar ist, ausgenommen die p-Chinone. Es darf aber nicht außer acht gelassen werden, daß schweres Wasser einen erheblich stärkeren Donator darstellt als Alkohol, die energetischen Verhältnisse hier also mit denen bei der Alkoholassoziation an Ketone nicht ohne weiters verglichen werden können. Abschließend sei erwähnt, daß selbstverständlich auch die ω -C=O der Acetatgruppe durch D₂O erheblich verschoben wird.

Wir betrachten alle diese Ergebnisse als einen Beweis dafür, daß die in alkohol. Lösungen von Carbonylverbindungen auftretenden zwei ω -C=O-Frequenzen zwei verschiedenen Molekülformen entsprechen, der freien, nicht assoziierten Carbonylverbindung und dem Assoziat. Diese Ansicht stellt vielleicht eine gewisse Präzisierung der Ansichten *Bellamys*⁹ hinsichtlich der CO-Frequenzen von Carbonylverbindungen in Alkohol als Lösungsmittel dar.

Aus dem Verhalten der ω -C=O in Ketonen gegenüber hydroxylgruppenhaltigen Lösungsmitteln kann eine Aussage über die Nachbar-

⁹ L. J. Bellamy und R. L. Williams, Trans. Faraday Soc. 55, 14 (1959).

schaft der CO-Gruppe gemacht werden, die in der Tab. 3 kurz zusammengestellt seien.

Tabelle 3

Unter Zusatz von Alkohol	Lage der ω -C=O der Carbonylgruppe deutet auf	
	konjugiert ungesättigte CO-Gruppe	gesättigte CO-Gruppe
Keine Verschiebung der CO-Frequenz	Chinone, aromatische Ketone, oder räumlich ausgedehnte Gruppen am α - und α' -C-Atom zur CO-Gruppe	Räumlich ausgedehnte Gruppen am α - und α' -C-Atom zur CO-Gruppe
Verschiebung der CO-Frequenz	Keine räumlich ausgedehnten Gruppen am α - und α' -C-Atom aliphatischer oder fettaromatischer CO-Gruppen	Keine räumlich ausgedehnten Gruppen am α - und α' -C-Atom der CO-Gruppe

Die UV-Spektren wurden überwiegend mit einem Beckman-Spektrometer DK-1 * gemessen, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer Spektrometer Modell 21 mit CaF₂-Optik **, als Küvetten für die Messungen der Alkohollösungen sowie der Lösungen in schwerem Wasser verwendeten wir solche mit Bariumfluoridfenstern.

* Für die leihweise Überlassung des Gerätes danken wir den Fa. Beckman-München, und Inula, Wien.

** Die Beschaffung dieses Gerätes erfolgte dankenswerter Weise aus Mitteln der Rockefeller Foundation.