

Die IR-Spektren von Derivaten der Cyclohexadienone

Von

J. Derkosc und **W. Kaltene**gger

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 7. Oktober 1959)

Aus den IR-Spektren der untersuchten Verbindungen können die Einflüsse benachbarter Substituenten auf die Schwingungen der Carbonylgruppe studiert werden; ebenso werden die Substituenteneinflüsse auf die Schwingungen des quartären Kohlenstoffatoms in Cyclohexadienonen untersucht. Es wird weiter gezeigt, daß auch beim Ringsystem der Cyclohexadienone aus den γ -Frequenzen Rückschlüsse auf den Substitutionstyp am Ring gezogen werden können, wie dies von den aromatischen Ringsystemen her bekannt ist. Schließlich wird die Verschiebung der ω -C=O α , β -ungesättigter Ketone durch eine γ , δ -Doppelbindung untersucht, deren Ausmaß in der bisherigen Literatur allgemein als zu gering angenommen worden ist.

Die beiden Cyclohexadienone, nämlich das Cyclohexadien-(2,4)-on-(1) und das Cyclohexadien-(2,5)-on-(1), sind bekanntlich nur in Form des tautomeren Phenols beständig. Die beiden einfachsten beständigen und bekanntesten Verbindungen sind die 6,6- bzw. 4,4-Dimethylverbindung. Das IR-Spektrum der 6,6-Dimethylverbindung ist bereits vermessen¹; aus verschiedenen Gründen ist es im Rahmen der vorliegenden Arbeit nochmals angeführt (Tab. 1). Die 4,4-Dimethylverbindung wurde nach *Yanagita*, *Tahara* und *Ohki* dargestellt² und möglichst weit gereinigt³. Völlig reines 4,4-Dimethylcyclohexadien-(2,5)-on-(1) haben wir wegen der Unbeständigkeit der Substanz nicht erhalten können, ihr Spektrum kann daher nicht bis in die letzten Einzelheiten als verläßlich angesehen

¹ *K. Alder*, *F. H. Flock* und *H. Lessenich*, Chem. Ber. **90**, 1709 (1957).

² *M. Yanagita*, *A. Tahara* und *E. Ohki*, J. Pharm. Soc. Japan **71**, 1060 (1951).

³ *W. Kaltene*gger, Dissert. Univ. Wien 1959.

werden. Infolge seiner relativ hohen Symmetrie C_{2v} — unter der Voraussetzung, die berechtigt scheint, eines ebenen Baues des Cyclohexadienonringes —, war es als Grundsubstanz der Untersuchungsreihe gut geeignet. Der 6,6-Dimethylverbindung kommt demnach unter den gleichen Annahmen nur mehr C_s -Symmetrie zu. Die Unterschiede der Spektren der beiden Substanzen — die wie hier vorausbemerkt sei, weitgehend ähnlich sind — liefern einerseits ein ausgezeichnetes Beispiel für den Unterschied der $\omega-C=O$ $\alpha, \beta; \gamma, \delta$ -, bzw. $\alpha, \beta; \alpha', \beta'$ -ungesättigter Carbonylverbindungen, andererseits einen wichtigen Hinweis für eventuelle Unterschiede der hier hauptsächlich untersuchten o- und p-Chinolacetate. Wegen der grundsätzlichen Bedeutung der beiden Spektren werden die Banden der Lösungen (Tetrachlorkohlenstoff und Schwefelkohlenstoff) in Tab. 1 gesondert angeführt; es sind auch die Zuordnungen zu Schwingungsart und Rasse, soweit möglich, angeführt.

Tabelle 1. IR-Spektren von:

6,6-Dimethylcyclohexadienon			4,4-Dimethylcyclohexadienon		
Lage	Schwingung	Rasse	Lage	Schwingung	Rasse
3045 m	$\nu-H-C=$		3030 sh	$\nu-H-C=$	A 1 oder B 1
2980 s	$\nu-C-H$		2960 s	$\nu-C-H$	
2935 m	$\nu-C-H$		2930 sh	$\nu-C-H$	
2870 m	$\nu-C-H$		2870 m	$\nu-C-H$	
1670 vs	$\omega-C=O$	A'	1668 vs	$\omega-C=O$	A 1
1636 s	C=C	A'	1635 s	C=C	B 1
1564 s	C=C	A'	1601 w	C=C	A 1
1471 m			1471 s		
1462 sh			1462 sh		
1444 w			1446 w		
1417 m			1402 s	$\delta-H-C=$	B 1
1386 s			1366 w		
1355 w			1311 w	$\delta-H-C=$	B 1
1293 s			1254 m	$\delta-H-C=?$	A 1?
1245 w			1158 w		
1213 m			1110 sh		
1176 s			1104 m	$\delta-H-C=?$	A 1?
1148 w			962 vw		
1128 s			920 w	$\gamma-C-H$	B 2
1009 w			859 vs	$\gamma-C-H$	B 2
975 s	$\gamma-C-H$	A''	845 sh		
945 w			829 w		
906 w			802 w		
836 s	$\gamma-C-H$	A''	768 w		
813 m			699 m		
761 vs	$\gamma-C-H$	A''			
700 vs	$\gamma-C-H$	A''			

Die Intensitätsangaben bedeuten: vs sehr stark, s stark, m mittel, w schwach und vw sehr schwach; sh Schulter.

Aus der Lage der ω -C=O ist dabei zu ersehen, daß kein nennenswerter Unterschied zwischen linear (6,6-Derivat) und gekreuzt (4,4-Derivat) konjugiert besteht, was in guter Übereinstimmung mit Befunden von *Campbell* und *Cromwell*⁴ sowie von *Jones* und *Herling*⁵ steht. Vergleicht man die ω -C=O dieser beiden Cyclohexadienone mit jener von Cyclohexanon, bzw. Cyclohexen-(2,3)-on-(1) (1713 bzw. 1689)⁶, so ersieht man daraus, daß die Verlängerung einer Konjugation durch eine γ, δ -C=C-Bindung, bzw. durch eine α', β' -C=C-Bindung eine weitere Erniedrigung der Frequenz um praktisch den gleichen Betrag wie die erste Konjugationsstelle hervorruft. Zu ganz ähnlichen Schlüssen kamen wir durch den Vergleich von Aceton, Mesityloxyd und Crotyliden-aceton, die wir ebenfalls vermessen hatten⁶ (1718, 1693 und 1673 cm^{-1}). Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit gleichen Ergebnissen von *Campbell* und *Cromwell*⁴, aber in Widerspruch mit der seit der grundlegenden Arbeit von *Blout*, *Fields* und *Karplus*⁷ weitverbreiteten Ansicht, die zweite Konjugationsstelle ungesättigter Carbonylverbindungen liefere gegenüber der ersten nur mehr einen geringfügigen Beitrag^{8, 9}; zumindest kann diese Regel nicht als allgemein gültig angesehen werden.

Der Hauptwert der beiden Spektren der Cyclohexadienone lag von vorneherein nicht in einer auch nur teilweisen Zuordnung der Schwingungsbanden, sondern darin, daß sie als Vergleichssubstanzen gegenüber den Chinolacetaten den Einfluß der OCOCH_3 -Gruppe am quartären C-Atom auf die Carbonylfrequenz bzw. Schwingungen unter Beteiligung des quartären C-Atoms selbst besser erkennen ließen. Diese Effekte konnten weiter unter Einschließung der o-Chinondiacetate, der Chinole und von Dichlormethylen-derivaten der Cyclohexadienone studiert werden. Die IR-Spektren aller untersuchten Verbindungen (ausschließlich als Lösungen gemessen!) sind in der Abb. 1 wiedergegeben, ausgenommen jene, welche bereits in unserer Arbeit über die Struktur der o-Chinole¹⁰ enthalten sind. Im Folgenden sollen die Ergebnisse nach den einzelnen näher untersuchten Schwingungsarten bei allen Chinolacetaten behandelt werden, abschließend jene Ergebnisse, die zusätzlich noch bei den Dichlormethylenverbindungen und den o-Chinondiacetaten erhalten werden konnten.

⁴ *R. D. Campbell* und *N. H. Cromwell*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 3456 (1957).

⁵ *R. N. Jones* und *F. Herling*, *J. org. Chem.* **19**, 1252 (1954).

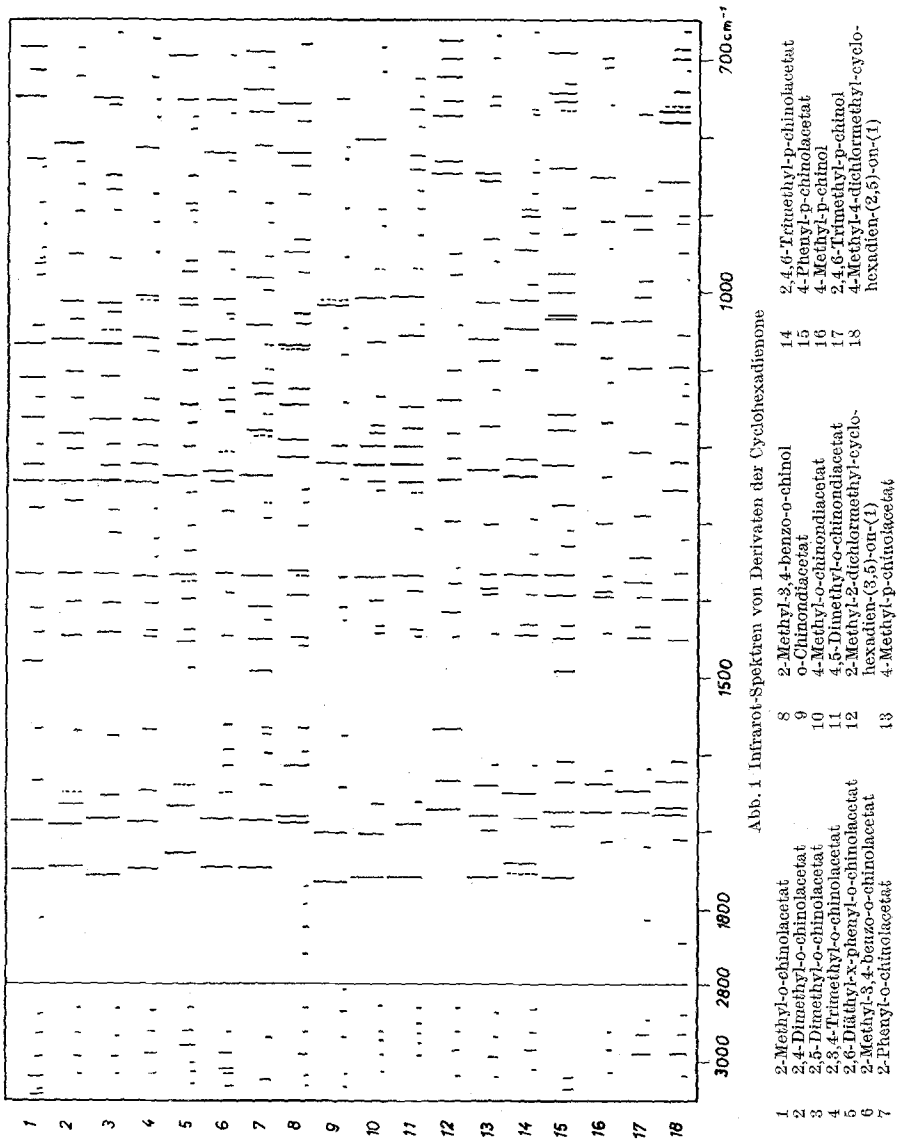
⁶ *J. Derkosch* und *W. Kaltenecker*, *Mh. Chem.* **90**, 645 (1959).

⁷ *E. R. Blout*, *M. Fields* und *R. Karplus*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 194 (1948).

⁸ *A. Weissberger*, *Techn. Org. Chem.* Vol. IX, p. 481.

⁹ *L. J. Bellamy*, *Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitut.*, Steinkopff, Darmstadt 1955.

¹⁰ *J. Derkosch* und *W. Kaltenecker*, *Mh. Chem.* **90**, 872 (1959).



Die Valenzfrequenz der olefinisch gebundenen H-Atome tritt bei den meisten hier untersuchten Verbindungen nur als uncharakteristische Schulter auf. Bei den ν -C—H der Methylgruppen sei hervorgehoben, daß die Intensität der genannten Schwingungen bei der Acetylgruppe sehr gering ist, wie nach *Francis*¹¹ zu erwarten war. Eine nennenswerte Intensität der ν -C—H-Banden bei den untersuchten Verbindungen deutet daher immer auf eine Substitution durch Alkylgruppen.

Bezüglich der ω -C=O der Acetylgruppe bei Chinolacetaten oder Chinondiacetaten ist zu sagen, daß ihre Lage nur wenig und keineswegs eindeutig von der übrigen Substitution am Cyclohexadienring abhängt, ihre Intensität praktisch als konstant angesehen werden darf und sie im festen Zustand ähnlich wie bei den Phenolacetaten nach längeren Wellen verschoben ist. Sie ist analytisch ausgezeichnet geeignet, um die Chinolacetate in Gemischen zu erkennen.

Bedeutungsvoller scheinen die Einflüsse der Acetatgruppe auf die Carbonylschwingung und umgekehrt zu sein. Aus der Reihe der Steroide ist bekannt, daß bei benachbarten Keto- und Acetatgruppen infolge eines induktiven Effektes beide Carbonylschwingungen zu höheren Frequenzen verschoben werden¹². Bei den o-Chinolacetaten wird daher die ω -C=O-Schwingung der Acetatgruppe als auch der Carbonylgruppe gegenüber Essigsäureestern bzw. 6,6-Dimethylcyclohexadienon erhöht. Ebenso verständlich erscheint nach dieser Vorstellung eines induktiven Effektes, daß die Carbonylfrequenz der p-Chinolacetate niedriger liegt als die der o-Chinolacetate. Ungeklärt bleibt hingegen, warum die ω -C=O-Schwingung der Acetatgruppe bei den p-Isomeren höher liegt als die der o-Isomeren. Bei den o-Chinolacetaten liegen erwartungsgemäß wieder beide C=O-Banden höherfrequent als bei den o-Chinolacetaten. Die einzelnen Werte der untersuchten Verbindungen können unserer Mitteilung über die Assoziation von Alkohol an Ketone⁶ entnommen werden. Es sei aber darauf hingewiesen, daß die einzelnen Erwartungsbereiche nicht so scharf abgetrennt werden können, um aus den ω -C=O-Werten sowohl der Carbonylgruppe als auch der Acetatgruppe sichere Rückschlüsse auf die Zugehörigkeit einer Verbindung zur Reihe der o- oder p-Chinolacetate zu ermöglichen; dazu wird man zweckmäßigerweise immer auf das UV-Spektrum zurückgreifen¹³. Die Intensitäten der beiden C=O-Schwingungen (Keto- und Acetatgruppe) sind meist praktisch gleich.

Die asymmetrische C=C-Schwingung fällt bei allen hier untersuchten Verbindungen in den Bereich 1635—1665 cm^{-1} . Sie hängt in der Lage nicht eindeutig von dem Typus oder der Substitution des Chinolacetats

¹¹ S. A. Francis, J. Chem. Physics **19**, 942 (1951).

¹² L. J. Bellamy und R. L. Williams, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 861.

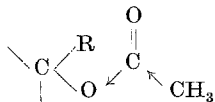
¹³ J. Derkosch und W. Kaltenecker, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).

ab, in ihrer Intensität ist sie davon weitgehend unabhängig. Die symmetrische C=C-Schwingung wird bei Chinolacetaten und verwandten Verbindungen im Bereich 1615—1565 cm^{-1} gefunden. Sie ist bei p-Chinolacetaten von geringer Intensität und im oberen Drittel des Bereiches zu finden. Bei o-Chinolacetaten tritt sie mit wechselnder Intensität unterhalb 1600 cm^{-1} auf. Der Unterschied in der Lage dieser Schwingung bei o- bzw. p-Isomeren kann nur mit Vorbehalten als Unterscheidungsmerkmal der beiden Isomeren herangezogen werden, weil sekundäre Einflüsse — z. B. weitere Substituenten — stören können. Wir haben bereits in unserer Mitteilung über die Struktur der o-Chinole¹⁰ darauf hingewiesen, daß bei o-Chinolacetaten und o-Chinolen die Intensität dieser Schwingung entscheidend von einer Substitution in 6-, resp. 3- oder 5-Stellung abhängt. Chinondiacetate fallen etwas aus dieser Regel. Es ist selbstverständlich, daß bei Vorliegen eines zusätzlichen aromatischen Systems, wie dies bei Phenylsubstitution der Fall ist, die symmetrische C=C-Schwingung des Cyclohexadienonringes überdeckt oder zumindest nicht festgelegt werden kann.

Im Bereich von 1500—1250 cm^{-1} weisen alle Chinolacetate eine Reihe von Banden auf, die δ -Schwingungen der Alkylgruppen oder des Ringes repräsentieren. Sie lassen sich im einzelnen sehr schwer zuordnen und sind in Hinblick auf Konstitutionsfragen unbedeutend, weshalb hier eine Besprechung der einzelnen beobachteten Banden dieses Bereiches unterbleiben soll.

Alle Chinolacetate zeigen im Bereich von 1260 bis knapp unter 1000 cm^{-1} 3 Banden; die erste davon, bei 1230—1260 cm^{-1} gelegen, zeigt eine mit der ω -C=O vergleichbare Intensität, die zweite tritt um 1070 cm^{-1} herum als gleichfalls starke Bande auf und schließlich als dritte eine um 1015 cm^{-1} wechselnder Intensität.

Die 1250- ν Bande ist nach *Kohlrausch*¹⁴ und *Francis*¹¹ einer asymmetrischen Schwingung der Acetatgruppe zuzuordnen. Diese Vorstellung wird gestützt durch die geringe Abhängigkeit der Schwingung vom Substituenten R; wäre das quartäre C-Atom noch an der Schwingung



beteiligt, würde eine größere Abhängigkeit dieser Frequenz zu erwarten sein. In Alkohollösung ist die Schwingung nicht verschoben — nach *Francis*¹¹ tritt in Alkohol eine Unsymmetrie der Bandenform auf — d. h., daß auch der Carbonylsauerstoff der Acetatgruppe an dieser Schwingung nur unwesentlich teilnimmt.

¹⁴ K. W. F. *Kohlrausch*, Ramanspektren, Akad. Verlags-Ges., Leipzig 1943, p. 99.

Die beiden erwähnten Banden mit tieferer Frequenz können einer asymmetrischen und einer symmetrischen Schwingung des quartären C-Atoms zugeordnet werden. Wie üblich, wäre die höherfrequente



Bande der asymmetrischen, die tieferfrequente der symmetrischen Bewegung zuzuschreiben. Für diese Ansicht spricht die starke Abhängigkeit der asymmetrischen Schwingung vom Substituenten C_R . In allen 2-Methyl-chinolacetaten ist dieser Rest gleich, die Schwingung daher recht lagekonstant; bei Phenylsubstitution wird die Bande auf etwa 1050 cm^{-1} verschoben, bei Ersatz von C_R durch die Acetoxygruppe —O—COCH_3 (Chinondiacetate) auf etwa 1010 cm^{-1} . Bedingt durch den erheblich stärker polaren Charakter der C—O -Bindung gegenüber der C—C_R -Bindung wird diese Bande in den Chinondiacetaten zur stärksten Bande im gesamten Spektrum. Diese Abhängigkeit vom Substituenten würde aber auch z. B. eine Entscheidung zwischen einem 2-Methyl-6-phenyl-o-chinolacetat und der isomeren 2-Phenyl-6-methyl-Verbindung erlauben (beide Verbindungen sind noch nicht dargestellt worden); erstere sollte bei ca. 1070 absorbieren, letztere bei ca. 1050 cm^{-1} . Die symmetrische Schwingung ist meist von geringer Intensität, sie ist daher bei Verschiebung durch Substituenten nicht mehr einwandfrei auffindbar. Immerhin zeigen o-Chinondiacetate um 970 cm^{-1} eine Bande mit geringer Intensität oder als Schulter. Die beiden eingangs besprochenen Dimethylcyclohexadienone zeigen zwischen 1100 und 1000 cm^{-1} keine Bande, die einer entsprechenden asymmetrischen $\text{C} \begin{matrix} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{matrix}$ Schwingung zuordenbar wäre. Sie ist dort zwischen etwa 1100 und 1200 cm^{-1} zu erwarten. Eine sichere Zuordnung ist aber kaum möglich.

Unterhalb 1000 cm^{-1} sind die γ -Schwingungen der olefinischen H-Atome des Cyclohexadien-ringes zu erwarten. Wie die bisherigen Untersuchungen gezeigt haben, tritt dabei weitgehend gültige Abhängigkeit der Frequenz von der Konstitution auf, wie es in ähnlicher Weise von den aromatischen Verbindungen her bekannt ist (vgl. ⁹). Als Umstand von erheblicher Bedeutung ist dabei gegenüber Aromaten die durch das quartäre C-Atom bedingte Unterbrechung der cyclischen Konjugation in Betracht zu ziehen. Demnach sind die H-Atome 3 und 5 eines 2,4,6-Trimethyl-o-chinolacetates und die H-Atome 4 und 6 der entsprechenden 2,3,5-Trimethylverbindung nicht mehr gleich. Infolge des Asymmetrieinflusses der CO-Gruppe ist die γ -Frequenz der H-Atome im genannten Beispiel nicht mehr gleich. Dadurch wird wohl eine Unterscheidung der

beiden Verbindungen im Gebiet der out-of-plane-Schwingungen ermöglicht, bzw. erleichtert, andererseits aber die Auffindung von Regelmäßigkeiten ähnlich denen bei den Aromaten stark erschwert. Weiter ist zu bemerken, daß eine Stütze der Zuordnung der γ -Frequenzen durch ihre Obertöne, wie dies bei den Aromaten mit Erfolg geschehen kann¹⁵, hier durch die starken und breiten Carbonylbanden unmöglich gemacht wird. In der Tab. 2 sind die als brauchbare Gruppenfrequenzen erkannten γ -Frequenzen der Cyclohexadienonderivate zusammengestellt.

Tabelle 2. γ -Frequenz von Cyclohexadienonen

Substitutionstyp	686—701	750—768	810—837
2,2			
2,2,3			790 804—814
2,2,4			802—808
2,2,5		750 (?)	
2,2,6		736—751	
2,2,3,4			814—825
2,2,3,5			840
2,2,4,6			770 (?)
4,4			840—865

Die von uns ebenfalls untersuchten Dichlormethylen-cyclohexadienone und die Chinole waren im Zusammenhang mit dieser Arbeit nur insofern von Interesse, als sie keine Acetatgruppe enthalten. Diese Verbindungen sollen daher hier nicht näher besprochen werden. Alle hier erwähnten IR-Spektren wurden an Lösungen (CCl_4 ; CS_2 und fallweise CH_2Cl_2) mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer* Modell 21 ermittelt.

Herrn Prof. Dr. *F. Wessely* möchten wir auch an dieser Stelle für die großzügige Förderung unserer Arbeit unseren besten Dank aussprechen.

¹⁵ *D. H. Whiffen*, Spectrochim. Acta 7, 253 (1955).

* Die Beschaffung dieses Gerätes erfolgte dankenswerterweise aus Mitteln der Röchefeller Foundation.