

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR-Absorptionen, 5. Mitt.:

IR-spektroskopischer Nachweis von fixierten Molekül-
zuständen bei α -Diketonen

Von

H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 20. Dezember 1967)

IR-spektroskopische Untersuchungen an α -Diketonen bei erhöhter Temperatur zeigen, daß zwei räumlich unterschiedliche Anordnungen, denen auf Grund der C=O-Streckschwingungsabsorption quasi-*cis*—*trans*-Charakter zukommen muß, bei diesen Substanzen auftreten.

An infrared spectroscopic study of the C=O stretching vibration with α -diketones at elevated temperatures shows the existence of two different conformations with a "quasi-*cis*—*trans*-character".

Schon Ramanstudien¹ an α -Diketonen haben gezeigt, daß die beiden benachbarten C=O-Gruppen hinsichtlich ihrer Absorptionslage fast keinen Einfluß aufeinander nehmen. *Rasmussen* et al.² haben — da sie nur eine Carbonylbande im IR-Spektrum beobachten konnten — gefolgert, daß α -Diketone in der *Trans*-form vorliegen.

Für eine solche Formulierung hat sich auch *R. N. Jones*³ auf Grund seiner spektroskopischen Untersuchungen am Diacetyl ausgesprochen und die im Gaszustand sichtbare Bandenaufspaltung einer *Bjerrum*-Bande zu-

¹ *H. W. F. Kohlbrausch* und *A. Pongratz*, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 976 (1934).

² *R. S. Rasmussen*, *D. D. Tunnicliff* und *R. R. Brattain*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 1068 (1949).

³ *K. Noack* und *R. N. Jones*, Z. Elektrochem. **64**, 707 (1960).

geschrieben. *Le Fèvre*⁴ ist der Ansicht, daß die *Trans*-Konfiguration bei α -Diketonen sehr wahrscheinlich ist. Nach seinen Untersuchungen zeigen diese Verbindungen negative Kerrkonstanten, die *Le Fèvre*⁴ zur Annahme einer Auswinkelung der Ebenen (Carbonylgruppe und α -ständiger Substituent) veranlaßt, was auch die Kristallstrukturanalyse⁵ für die Festkörper bestätigt. Neuere IR-spektroskopische Untersuchungen am Pyridil und Benzil haben eine Aufspaltung der C=O-Banden ergeben, welche *Bernal*⁶ gleichfalls als Folge einer Auswinkelung interpretiert.

Wie frühere Untersuchungen⁷ gezeigt haben, lassen sich bei variabler Temperatur Rotationen des Moleküls um Einfachbindungen IR-spektroskopisch feststellen. In der vorliegenden Arbeit wird deshalb der Versuch unternommen, durch Erhöhen der Temperatur die Rotationsmöglichkeit sowie das Auftreten bevorzugter Strukturen an α -Diketonen IR-spektroskopisch nachzuweisen.

Bei 100—180° vermessene Diketone zeigen im IR-Spektrum neue Banden im C=O-Streckschwingungsbereich und die Abschwächung der bereits vorhandenen Absorption. Die neuen Banden liegen bei Frequenzen (1770 K—1730 K), die für α -*cis*-Diketone⁸ gefordert werden. An 11,12-Steroiddiketonen haben *Jones* und Mitarb.⁹ Absorptionen bei 1726 K festgestellt. Die Vermessung des Gesamtspektrums bei hohen Temperaturen läßt als Ursache für diese neue Bande Rotationsaufspaltungen, Fermiresonanzen oder Obertöne ausschließen. Demnach kann angenommen werden, daß bei 20° eine energieärmere Form der α -Diketone vorliegt; durch Temperaturerhöhung tritt Gleichgewichtsverschiebung zugunsten des energetisch höheren Rotameren ein, wodurch eine neue räumliche Anordnung im Molekül ausgebildet wird. Diese Anordnung bewirkt die erhöhte Frequenzlage der C=O-Streckschwingung. Das Fehlen einer Bandenverbreiterung beweist das Nichtvorhandensein anderer Rotamerer.

IR-spektroskopische Untersuchungen der einzelnen Diketone bei erhöhter Temperatur zeigen nachstehende Veränderungen ihrer Bandenstruktur im Carbonylstreckschwingungsbereich: Diacetyl (Doppelbande bei 1725 K) ist gasförmig und flüssig zur Vermessung gekommen. Bei erhöhter Temperatur ist der erwähnten Bande eine neue Absorption bei 1760 K vorgelagert, die durch sehr hohe Konzentrationen auch bei

⁴ P. H. Cureton, C. G. Le Fèvre und R. J. W. Le Fèvre, J. chem. Soc. [London] 1961, 4447.

⁵ H. Hirokawa und T. Ashida, Acta Crystall. [Kopenhagen] 14, 77 (1961).

⁶ I. Bernal, Nature 200, 4913 (1963).

⁷ H. Sterk und H. Junek, Z. Naturforsch., im Druck.

⁸ K. Nakanishi, Infrared Absorption Spectroscopy-Pract., S. 42, Holden Day Inc. 1962.

⁹ R. N. Jones, P. Humphries und K. Dobriner, J. Amer. Chem. Soc. 72, 856 (1950).

20° sichtbar gemacht werden kann und bei Abkühlen einen Intensitätsrückgang aufweist (s. Tab. 1).

Tab. 1 zeigt die Änderung der integralen Absorption der Banden bei 1760 K und 1725 K infolge Temperaturerhöhung.

Tabelle 1

gasf.	1725	1760	fl.	1725	1760
— 10°	1140	—			
2°	980	—			
20°	900	0—5	20°	360	—
60°	875	20	60°	350	0—5
100°	850	45	80°	265	45
150°	790	75			

Benzil und α -Pyridil sind als Nujolverreibung und in Dekalin gelöst zur Vermessung gelangt. Auch hier ist der bei Zimmertemperatur beobachtbaren Bande bei 1680/1690 K bzw. 1720/1680 K eine neue „Cis-Bande“ bei 1720 K bzw. 1730 K vorgelagert (s. Tab. 2).

Tabelle 2

C=O	Benzil				α -Pyridil				α -Furil		Phenylmethyl-diketon	
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>
	1680	1720	1680	1720	1680 1710	1720	1675 1705	1720	1650	1670	1730 1680	1760
	Dekalin		Nujol		Dekalin		Nujol		Bromoform		Dekalin	
20°	950	—	900	—	470 440	—	450 420	—	880	—	470 440	—
60°	930	10	390	—	470 440	—	450 410	—	840	10	470 440	—
120°	900	50	860	35	430 400	45	420 380	20	(140°) 800	40	420 400	40
180°	840	100	800	80	400 360	95	400 360	60	(140°) 780	60	400 380	90
	Standardabweichung 5%				Standardabweichung 15%				Standardabweichung 10%		Standardabweichung 5%	

Tab. 2 macht die Änderung der integralen Absorption der C=O-Banden des Pyridils und Benzils bei variabler Temperatur ersichtlich.

α -Furil (in Bromoform gelöst) und Phenylmethyldiketon (in Dekalin gelöst) zeigen bei steigender Temperatur gleichfalls das Auftreten neuer Absorptionen (1670 K und 1760 K). Diese Absorption ist auch hier nur durch die Annahme einer *cis*-ähnlichen Struktur erklärbar.

Aus diesen spektroskopischen Befunden kann gefolgert werden, daß bei α -Diketonen zwei Zustände möglich sind. Ob es sich dabei um eine reine *cis*-*trans*-Isomerie oder um zwei Erscheinungsformen mit quasi-*cis*-*trans*-Charakter des ausgewinkelten Moleküls handelt, läßt sich mit Hilfe der IR-Spektroskopie nicht entscheiden, doch zeigen die Versuchsergebnisse, daß α -Diketone bei erhöhter Temperatur durchwegs in zwei räumlich verschiedenen Molekülformen vorliegen.

Für das Interesse an dieser Arbeit und für wertvolle Anregungen bin ich Herrn Prof. Dr. E. Ziegler zu besonderem Dank verpflichtet.

Alle Spektren sind auf einem Perkin-Elmer 421 Spektralphotometer zur Aufnahme gelangt. Die zur Vermessung bei erhöhter Temperatur erforderlichen Küvetten wurden bereits beschrieben¹⁰.

¹⁰ H. Sterk, Mh. Chem. **99**, 457 (1968).