

IR-Spektren der Ketylen einiger aromatischer Ketone und Elektronenübergänge zwischen Ketyl- und neutralen Keton-Molekülen

Von

I. Juchnovski, I. Raschkov und I. Panayotov

Aus dem Organisch-chemischen Institut
der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia

(Eingegangen am 22. November 1969)

Die IR-Spektren ($670\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) der Metallketylen von Benzophenon, 1-Benzoylnaphthalin, 4-Benzoylbiphenyl, 3-Benzoylphenanthren, p-Tolylphenylketon, Triphenylacetophenon, Fluorenon, Xanthon und Benzanthron, die aus den Ausgangsketonen und Alkalimetallen in Tetrahydrofuran (THF) erhalten wurden, wurden gemessen. Die Umsetzung der Ketone in Ketylen führt zu starker Lockerung der C=O-Bindung sowie zu Frequenzerniedrigung der nichtebenen Deformationsschwingungen der C—H-Bindung, die von Größe und Bau des konjugierten Systems abhängen. Die IR-Spektren wurden zur Untersuchung der Oxydation von Ketylen und der Elektronenübergänge zwischen Metallketylen und neutralen Molekülen der genannten Ketone herangezogen.

IR Spectra of Ketyls of Some Aromatic Ketones and Electron Transitions between Ketyls and Neutral Molecules

The IR spectra ($670\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$) of the metal ketyls of benzophenone, 1-benzoylnaphthalene, 4-benzoylbiphenyl, 3-benzoylphenanthrene, p-tolyl-phenylketone, triphenylacetophenone, fluorenone, xanthone and benzanthrone prepared from the corresponding ketones and alkali metals in THF are investigated. The transformation of the ketones into ketyls leads to a considerable loosening of the C=O bond and to a decrease of the frequency of the C—H out-of-plane bending vibrations which depends on the size and structure of the conjugated system. The IR spectra are used for the study of the oxidation of ketyls and the electron transitions between the metal ketyls and the neutral molecules of the ketones investigated.

Die im Jahre 1891 entdeckten Ketylen der aromatischen Ketone¹ sind auch heute Objekt zahlreicher physikalisch-chemischer und chemischer

¹ E. Beckmann und T. Paul, Ann. Chem. **266**, 1 (1891).

Untersuchungen. Bekanntlich fehlen systematische Untersuchungen über die IR-Spektren von Ketylen aromatischer Ketone. Derartige Untersuchungen würden eine zusätzliche, spezielle Information über den Elektronenbau dieser Systeme sowie über den Einfluß der Radikalbildung auf die Kraftkonstanten konjugierter Systeme überhaupt bieten.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der IR-Spektren von Benzophenon-, 1-Benzoylnaphthalin-, 4-Benzoylbiphenyl-, 3-Benzoylphenanthren-, p-Tolylphenylketon-, Triphenylacetophenon-, Fluoren-, Xanthon- und Benzanthron-ketylen, die durch Wechselwirkung von Ketonen mit Alkalimetallen in Tetrahydrofuran (*THF*) als Lösungsmittel hergestellt wurden. Desgleichen wurden die Möglichkeiten, die IR-Spektren zur Untersuchung des Überganges von Elektronen von Ketylen zu neutralen Ketonmolekülen heranzuziehen, erforscht.

Experimenteller Teil

Benzophenon, Xanthon, Benzanthron, Fluoren und Triphenylacetophenon (Firma Fluka) wurden durch sorgfältige Umkristallisation weiter gereinigt. 1-Benzoylnaphthalin², 3-Benzoylphenanthren³, 4-Benzoylbiphenyl⁴ und p-Tolylphenylketon⁵ wurden aus Benzoylchlorid und dem entsprechenden Kohlenwasserstoff erhalten. Die Reinigung von Tetrahydrofuran erfolgte wie früher beschrieben⁷. Die Ketylye wurden durch Wechselwirkung von 0,05—0,1*M*-Ketonlösung in *THF* mit einem Alkalimetallspiegel oder einem in inerter Atmosphäre (Argon) gut gereinigten Alkalimetallstück erhalten. Nach etwa 20—60 Min. Stehenlassen bei Zimmertemp. (20° C) wurden die intensiv gefärbten Ketyllösungen in reiner Argonatmosphäre in NaCl-Küvetten (Schichtdicke von 0,1 mm) übertragen⁷. Die IR-Spektren wurden im Bereich von 670—2000 cm^{-1} mit dem Spektrometer UR-10, Zeiss, aufgenommen. Die erhaltenen Lösungen entsprachen gewöhnlich einer 70—95proz. Umsetzung von Keton in Ketyl, wie aus der Intensitätserniedrigung der Carbonylabsorptionsbande des ursprünglichen Ketons bestimmt wurde. Brauchbare Daten für die Ketylspektren wurden wegen der *THF*-Eigenabsorption nur in den Frequenzbereichen von: 680—840 cm^{-1} , 960—1020 cm^{-1} , 1120—1185 cm^{-1} , 1255—1450 cm^{-1} und 1510—2000 cm^{-1} erhalten. Jede Ketyllösung wurde mit dem Spektrum der unter denselben Bedingungen aufgenommenen Ausgangslösung des entsprechenden Ketons verglichen. Die in die Küvetten übertragenen Ketyllösungen sind gewöhnlich ausreichend stabil; ihre Spektren verändern sich im Laufe von einigen Stunden nicht.

Um die Elektronenübergänge auf neutrale Moleküle zu untersuchen, setzte man der Ketyllösung in inerter Atmosphäre (Argon) eine Lösung des

² V. Reddelien, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 2722 (1913).

³ W. E. Bachmann, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 555 (1935).

⁴ W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 120 (1928).

⁵ H. Meyer, Mh. Chem. **28**, 1223 (1907).

⁶ I. D. Morosova und E. Djatkina, Dokl. Akad. Nauk SSSR **146**, 830 (1962).

⁷ I. Juchnovski, Ch. Tsvetanov und I. Panayotov, Mh. Chem. **100**, 1980 (1969).

(neutralen) Ketons zu, worauf das Spektrum des Gemisches aufgenommen wurde.

A. Infrarot-Spektren

Die IR-Spektren der Ketyllösungen unterscheiden sich wesentlich von den Spektren der Ketonlösungen. Beim Durchblasen minimaler Mengen trockener Luft durch die Küvette verschwinden die meisten der neuen Absorptionsbande der Ketyllösung sehr schnell, wobei die Banden des entsprechenden Ausgangsketons von neuem in unterschiedlichem Ausmaß erscheinen. Gleichzeitig verschwindet die intensive Ketylfarbe. Als Ketyl-Absorptionsbanden wurden solche angenommen, die durch hohe Empfindlichkeit beim Durchblasen von Luft durch die Lösung gekennzeichnet sind und die sowohl im Spektrum des Ausgangsketons als auch im Spektrum der Ketyllösung nach vollständiger Oxydation (bis zur Entfärbung) fehlen.

Die auf diese Weise bestimmten infraroten Absorptionsbanden (in cm^{-1}) der Ketylen in den Frequenzbereichen von 680—840, 960—1020, 1120—1185, 1255—1450 und 1510—2000 cm^{-1} mit Kalium als Gegenion sind folgende (in THF):

K-Benzophenonketyl: 688 (st)*, 745 (s), 758 (st), 814 (ss), 976 (st), 1019 (m), 1143 (sst), 1150 (sst), 1260 (sst), 1288 (m), 1322 (s), 1396 (st), 1560 (st).

K-Phenyl-4-biphenylketyl: 697 (st), 721 (s), 766 (st), 825 (m), 983 (st), 1143 (sst), 1260 (sst), 1398 (sst), 1565 (sst), 1596 (s).

K-Phenyl-(1-naphthyl)-ketyl: 705 (st), 752 (st), 770 (m), 790 (s), 983 (s), 1008 (s), 1135 (m), 1155 (m), 1512 (st), 1621 (s).

K-Phenyl-(3-phenanthryl)-ketyl: 700 (st), 750 (st), 826 (m), 989 (st), 1130 (st), 1170 (st), 1344 (st), 1415 (st), 1570 (st).

K-Phenyl-(4-tolyl)-ketyl: 690 (st), 758 (m), 786 (m), 987 (st), 980 (st), 1005 (s), 1143 (st), 1154 (sst), 1262 (st), 1315 (st), 1340 (st), 1572 (st), 1598 (s).

K-Ketyl des Fluorens: 724 (st), 766 (m), 778 (s), 988 (m), 1138 (s), 1319 (m), 1346 (m), 1417 (st), 1444 (m), 1540 (st), 1568 (m), 1590 (s).

K-Ketyl des Xanthon: 732 (st), 746 (m), 835 (s), 1260 (st), 1280 (st), 1506 (st), 1566 (s).

K-Ketyl des Benzanthron: 736 (s), 744 (m), 1011 (st), 1128 (m), 1295 (st), 1316 (st), 1347 (st), 1395 (st), 1570 (st).

K-Phenyl-(triphenylmethyl)-ketyl: 683 (m), 705 (st), 729 (s), 747 (m), 773 (s), 975 (m), 1143 (s), 1178 (s), schwache sich überlappende Bande zwischen 1250 und 1460 cm^{-1} , 1513 (m), 1542 (s), 1566 (m).

Wie aus obigen Angaben zu ersehen ist, fehlt in den Spektren der untersuchten Ketylen die Absorption der Carbonylgruppe; die höchste Bandenfrequenz liegt unter 1600 cm^{-1} . Von den Banden mit höherer Frequenz sind jene um und unter 1570 cm^{-1} die intensivsten. Das Verschwinden der Carbonylbande in den entsprechenden Ketylen ist auf die starke Abnahme des Doppelbindungs-Charakters der Carbonylgruppe

* Die relative Intensität der Bande wird mit folgenden Abkürzungen bezeichnet: (ss) = sehr schwach, (s) = schwach, (m) = mittel, (st) = stark, (sst) = sehr stark.

zurückzuführen, womit die starke Abnahme der entsprechenden Kraftkonstante in den Ketylen verbunden ist. Wie unsere und andere⁶ quantenchemischen Berechnungen nach der *Hückelschen* Methode zeigen, haben die den Ketonen entsprechenden Anionradikale (*AR*) eine ziemlich verminderte C—O-Bindungsordnung. In einer früheren Mitteilung⁷ wurde festgestellt, daß die Umwandlung einiger aromatischer Nitrile in *AR* zur Herabsetzung der Frequenzen der Nitrilgruppe um bis zu etwa 140 cm^{-1} führt. Wegen des stärkeren Elektronenacceptorcharakters der Carbonylgruppe im Vergleich zur Nitrilgruppe in den *AR*⁸ ist eine größere Konzentration des antibindenden Ketylorbitals auf die Carbonylgruppe zu erwarten. Dies müßte von einer relativ größeren Lockerung der C—O-Bindung im Vergleich zur $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe begleitet sein.

Die starken Veränderungen in der C—O-Bindung im Ketyl, die komplizierten Spektren unter 1600 cm^{-1} und die Unzugänglichkeit einiger Frequenzintervalle (wegen der Eigenabsorption des Lösungsmittels) ermöglichen nicht die genaue Bezeichnung der Bande, die in höchstem Grade den Valenzschwingungen der C—O-Bindung in den Ketylen entsprechen.

Bei der Untersuchung der IR-Spektren des *AR* einiger polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe^{9, 10} und Nitrile⁷ wurde gezeigt, daß die Umwandlung der Verbindungen in *AR* zu einer wesentlichen Erniedrigung der Frequenzen der nichtebenen Deformationsschwingungen der C—H-Bindungen führt. Bei Polyacenen ist die Frequenzerniedrigung der nichtebenen Schwingungen der vier benachbarten C—H-Bindungen der Summe der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des ungekoppelten Elektrons an diesen vier Kohlenstoffatomen proportional⁹.

Die von uns untersuchten *AR* des Fluorenons und Xanthon zeigen ebenfalls eine Frequenzerniedrigung der nichtebenen Schwingungen der vier benachbarten C—H-Bindungen: für Fluorenon von 744 bis 724 cm^{-1} , für Xanthon von 762 bis 732 cm^{-1} .

Die Frequenzerniedrigung der nichtebenen C—H-Schwingungen hat nachstehende Reihenfolge: Anthracen⁹ — 40 cm^{-1} , Xanthon — 30 cm^{-1} , Tetracen⁹ — 25 cm^{-1} , Fluorenon — 20 cm^{-1} . Es ist zu erwarten, daß in derselben Reihenfolge die Summe der Dichten des ungekoppelten Elektrons an den vier peripheren Kohlenstoffatomen in den entsprechenden *AR* herabgesetzt wird. Tatsächlich ist im *AR* des Fluorenons die Summe der Dichten des ungekoppelten Elektrons an den vier peripheren Atomen geringer ($0,241$)¹¹ als im *AR* des Anthracens¹⁵. Im *AR* des Xanthon

⁸ P. Rieger und G. R. Fraenkel, J. Chem. Physics **39**, 609 (1963).

⁹ I. J. Katchkurova, Dokl. Akad. Nauk SSSR **163**, 1198 (1965).

¹⁰ I. J. Katchkurova, Teoret. Eksper. Chim. [russ.] **3**, 498 (1967).

¹¹ R. Dehland und G. R. Fraenkel, J. Chem. Physics **39**, 1793 (1963).

müßte sie wegen des Elektronendonator-Charakters des exocyclischen Sauerstoffatoms höher sein als im Fluorenon.

Analoge Effekte könnten auch bei nichtebenen Schwingungen der Phenylgruppe erwartet werden. Der Vergleich der Absorptionsbande der ursprünglichen Phenyl-arylketone* mit jenen der Ketylen im Frequenzbereich von etwa 700 cm^{-1} zeigt, daß die Ketylbildung mit Frequenzerniedrigung der nichtebenen Schwingungen verbunden ist; sie hat bei den untersuchten Verbindungen folgende Werte: Phenyl-(triphenylmethyl)-keton 22 cm^{-1} , Benzophenon 19 cm^{-1} , Phenyl-(*p*-tolyl)-keton 15 cm^{-1} , Phenyl-(1-naphthyl)-keton 11 cm^{-1} , Phenyl-(4-biphenyl)-keton 8 cm^{-1} und Phenyl-(3-phenanthryl)-keton 8 cm^{-1} .

Aus diesen Angaben ist zu ersehen, daß mit der Vergrößerung des Arylradikals die relative Frequenzerniedrigung der Phenylradikale abnimmt. Offensichtlich führt die Verknüpfung eines größeren Arylradikals mit dem System zur Abnahme der Dichte des ungekoppelten Elektrons in der Phenylgruppe. Im Spektrum des Phenyl-(triphenylmethyl)-ketons sind 2 Frequenzbanden bei etwa 700 cm^{-1} zu beobachten. Der Intensität nach muß die Bande bei 705 cm^{-1} den drei Phenylgruppen des Triphenylmethyls zugeschrieben werden, die praktisch bei derselben Frequenz wie im Keton (703 cm^{-1}) absorbieren. Die niedrigfrequente Bande bei 683 cm^{-1} ordnen wir der mit der Carbonylgruppe konjugierten Phenylgruppe zu, da sich auf sie in wesentlichem Grade das ungekoppelte Elektron delokalisiert.

Beim Vergleich der Ketylspektren mit den entsprechenden Ketonen in dem zugänglichen Bereich der nichtebenen Schwingungen der C—H-Bindungen ($680\text{—}840\text{ cm}^{-1}$) ist zu ersehen, daß bei den Ketylen die Absorptionsbande entweder praktisch dieselbe oder eine wenig niedrigere Intensität als jene der ursprünglichen Ketone aufweist. Hier, wie auch beim *AR* der aromatischen Nitrile⁷ führt die Radikalbildung der Verbindungen zu kleinen Intensitätsveränderungen der nichtebenen Deformationsschwingungen der C—H-Bindungen. Der Vergleich der Ketyl- mit den Ketonenspektren im Bereich über 1000 cm^{-1} zeigt jedoch, daß die Radikalbildung der Verbindungen nicht nur zum Entstehen von ganz neuen Banden führt, sondern daß die Intensität dieser Bande viel höher als jene der Ausgangsketone in diesem Frequenzbereich ist. Eine analoge Erscheinung wurde auch bei den IR-Spektren der *AR* der aromatischen Nitrile beobachtet⁷.

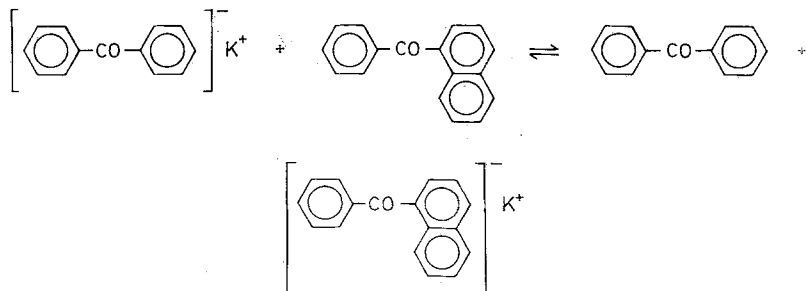
* Die Frequenzen der Carbonylgruppe in den untersuchten Ausgangsketonen sind wie folgt (in cm^{-1} [*THF*]): Benzophenon 1667, Phenyl-(4-biphenyl)-keton 1665, Phenyl-(1-naphthyl)-keton 1667, Phenyl-(3-phenanthryl)-keton 1664, Phenyl-(*p*-tolyl)-keton 1663, Fluorenon 1722, Xanthon 1668, Phenyl-(triphenylmethyl)-keton 1690, Benzanthron 1658.

Bekannt ist, daß die Lage der Elektron-Absorptionsbande der Metallketylye von der Art des Gegenions abhängt¹². Um nachzuprüfen, ob die Gegenionen die IR-Spektren beeinflussen, nahmen wir die IR-Spektren von Ketylyen des Benzophenons, Fluorenons und Xanthon mit den Gegenionen Li^+ , Na^+ und K^+ auf. Der Vergleich dieser Spektren zeigte, daß das Ketylyspektrum im allgemeinen unverändert bleibt, wobei aber einige kleine Unterschiede in der Lage einiger Absorptionsbanden zu beobachten sind. In den meisten Fällen steigen die Frequenzen der IR-Absorptionsbande der Ketylye mit abnehmendem Radius des Gegenions an. Die höchsten Frequenzen sind gewöhnlich bei Li-Ketylyen zu beobachten, wobei der Unterschied zwischen den Frequenzen von K- und Li-Ketylyen bis zu 7 cm^{-1} betragen kann, sie sind aber in den meisten Fällen geringer. So hat z. B. die intensivste Bande des Benzophenonketyly zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} folgenden Wert: K-Ketyly 1560 cm^{-1} , Na-Ketyly 1563 cm^{-1} , Li-Ketyly 1567 cm^{-1} .

Die erhaltenen Daten zeigen, daß die polarisierende Wirkung des Gegenions sich nicht nur in den Energieänderungen der π -Elektronen äußert, sondern auch zu kleinen, aber immerhin meßbaren Veränderungen der Kraftkonstante der Ketylye führt.

B. Wechselwirkung zwischen Ketylyen mit einigen neutralen Molekülen

Früher zeigten wir⁷, daß die Untersuchung der IR-Spektren der *AR* der aromatischen Nitrile nach Zugabe von neutralen Molekülen Informationen über die gegenseitigen Elektronenübergänge geben kann. Auf analoge Weise untersuchten wir die Möglichkeiten hinsichtlich Elektronenübergängen von Ketylyen zu den neutralen Molekülen der untersuchten Ketone. Das Verschwinden oder die Erniedrigung der Intensität der Absorptionsbanden des ursprünglichen Ketyly nach Zugabe eines

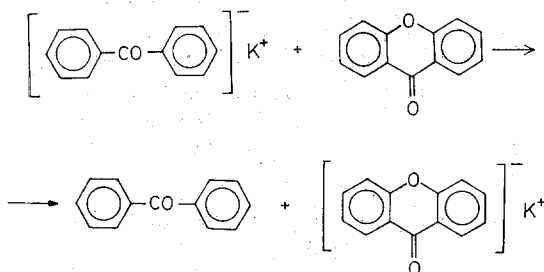


¹² H. V. Carter, B. J. McClelland und E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 56, 455 (1960).

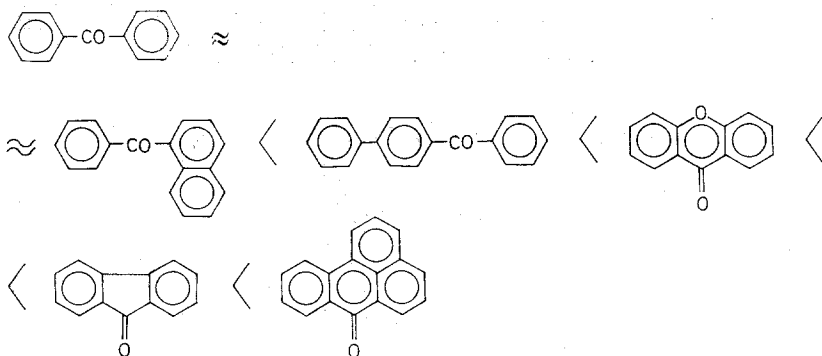
anderen Ketons und das Erscheinen von Banden seines Ketyls deuten auf einen Elektronenübergang hin. Nach Zugabe von Phenyl-(1-naphthyl)-keton zur K-Benzophenon-Ketyllösung werden im Spektrum des Gemisches den vier im Gleichgewicht vorhandenen Komponenten entsprechende Bande beobachtet (siehe Strukturformel auf voriger Seite).

Dasselbe Gleichgewicht wird nach Zugabe von Benzophenon zur K-Phenyl-(1-naphthyl)-ketyllösung beobachtet.

Eine Mischung aus Benzophenonketyl- und Xanthonlösung führt zu vollkommener Wiederherstellung der Benzophenonbande und zum Erscheinen von K-Ketylbanden des Xanthon. Eine Umsetzung bei der Wechselwirkung von K-Ketyl des Xanthon mit Benzophenon ist dagegen nicht zu beobachten, was darauf hinweist, daß dieses Gleichgewicht stark nach rechts versetzt ist.



Durch analoge Untersuchungen wurde nachstehende Aufeinanderfolge in den Elektronenacceptor-Eigenschaften der Ketone in den Reaktionen des Elektronenwechsels festgestellt:



Daß die Elektronenacceptor-Eigenschaften des Benzophenons denen des Phenyl-(1-naphthyl)-ketons ähnlich sind, ist wahrscheinlich auf die nichtkoplanare Form der zweiten Verbindung zurückzuführen, die wahr-

scheinlich zur Abnahme des an sich erwarteten stärkeren Acceptor-Charakters führt.

Die IR-Spektren könnten gut zur Untersuchung von Oxydationsprozessen von Ketylen dienen. Bekannt ist^{13, 14}, daß bei der Oxydation die Ketylen das ursprüngliche Keton wieder herstellen, wobei angenommen wird¹⁴, daß vorübergehend eine nicht beständige metallorganische Peroxidverbindung entsteht.

Bei der Oxydation der von uns untersuchten Ketylverbindungen in trockener Luft bis zur Entfärbung wird in allen Fällen eine Wiederherstellung eines gewissen Teils des ursprünglichen Ketons beobachtet. Durch Vergleich der Intensitäten der Carbonylgruppen-Bande einer Ketonlösung vor der Behandlung mit Alkalimetall und nach der Oxydation der Ketylösung bis zur Entfärbung, konnten wir den Regenerationsgrad des ursprünglichen Ketons (als Prozentsatz) feststellen. Es erwies sich, daß bei der Oxydation des Ketyls der Regenerationsgrad des Ketons wesentlich von dem Keton abhängt: Benzophenon 37%; Phenyl-(p-tolyl)-keton 31%; Phenyl-(1-naphthyl)-keton 25%; Phenyl-(4-biphenyl)-keton 36%; Phenyl-(3-phenanthryl)-keton 32%; Benzanthron 44%; Fluorenon 78% und Xanthon 85%.

Wie ersichtlich, regenerieren die Ketylen der Diarylketone das ursprüngliche Keton bis zu 25—37%, während die cyclischen Ketone das ursprüngliche Keton in wesentlich höherem Ausmaß wieder herstellen. Charakteristisch ist, daß in keinem der Fälle eine vollständige Wiederherstellung des ursprünglichen Ketons beobachtet wurde, was darauf hinweist, daß unter diesen Oxydationsbedingungen ein gewisser Teil des Ketons ein verhältnismäßig beständiges Produkt, höchstwahrscheinlich ein Pinakolat, bildet.

¹³ A. Le Berre und P. Goasguen, Bull. Soc. Chim. France **1963**, 1838.

¹⁴ W. Schlenk, J. Appenrodt, A. Michael und A. Thal, Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 473 (1914).

¹⁵ A. D. McLachlan, Mol. Physics **3**, 233 (1960).