

ZUR THEORIE DER  $\alpha$ -KETOSÄUREN XIV. ELEKTRONISCHE EINFLÜSSE  
AUF DIE IR-SPEKTREN VON PROTONENCHELATEN SUBSTITUIERTER

PHENYLGLYOXYSÄUREN

von A. Schellenberger und G. Oehme

Institut für Organische Chemie der Universität Halle/Saale

(Received 4 December 1965)

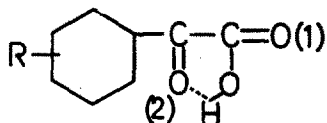
In früheren Arbeiten (1) wurde mitgeteilt, daß die chemischen und physikalischen Eigenschaften von  $\alpha$ -Ketosäuren durch die Existenz eines Protonenchelates zwischen  $\alpha$ -Carbonylgruppe und Carboxylgruppe entscheidend beeinflusst werden. Bei aliphatischen  $\alpha$ -Ketosäuren ist die Stabilität des Protonenchelates von induktiven und davon nur schwierig trennbaren sterischen Einflüssen des Alkylrestes abhängig.

Zum Nachweis rein elektronischer Wirkungen auf die Protonenchelate haben wir die Infrarotspektren mehrerer meta- oder para-substituierter Phenylglyoxyssäuren aufgenommen und im Carbonyl- und Hydroxylvalenzschwingungsbereich analysiert. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse, die aus 0,002 m Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff erhalten wurden. Eine Bandenzuordnung konnte durch die Konzentrationsabhängigkeit der Lösungsspektren gesichert werden.

Während die Carbonylfrequenz der Carboxylgruppe ( $\nu_{C=O(1)}$ ) innerhalb der untersuchten Säuren kaum variiert, also außerhalb der elektronischen Wirkung von R liegt, besteht zwischen

TABELLE 1

Carbonyl- und Hydroxylvalenzschwingungsfrequenzen von  
(0,002 m in  $\text{CCl}_4$ ).



R	$\nu_{\text{C=O(1)}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{C=O(2)}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_{\text{OH}}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\sigma^+$
m- $\text{NO}_2$	1785	1689	3423	0,674
m-Br	1786	1681	3412	0,405
p-Br	1785	1675	3405	0,150
p-Cl	1785	1675	3401	0,114
H	1785	1676	3398	0
p- $\text{CH}_3$	1787	1669	3390	-0,311
p- $\text{C}_2\text{H}_5$	1786	1670	3388	-0,295
p- $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	1785	1673	3390	-0,256
p- $\text{OCH}_3$	1785	1659	3375	-0,778
Mesityl- GS	1790	1696	3428	-

den Frequenzen der  $\alpha$ -Carbonylgruppe ( $\nu_{\text{C=O(2)}}$ ) und der Hydroxylgruppe ( $\nu_{\text{OH}}$ ) ein linearer Zusammenhang, der in FIG.1 dargestellt ist.

Die Hydroxyl- und  $\alpha$ -Carbonylfrequenzen werden durch R gleichsinnig beeinflusst, wobei elektronensiehende Substituenten relativ zu R=H eine Blauverschiebung, elektronenliefernde Substituenten eine Rotverschiebung bewirken. Eine Sonderstellung nimmt Mesitylgyoxylsäure (Mesityl-GS) ein.

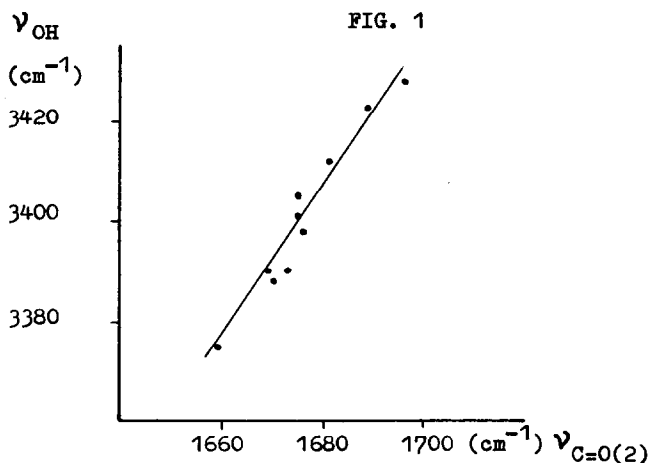
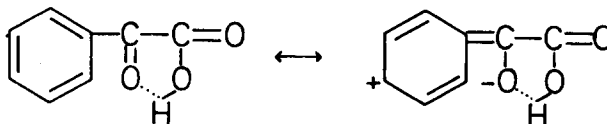


FIG. 1 Zusammenhang zwischen  $\nu_{\text{OH}}$  und  $\nu_{\text{C=O}(2)}$  in substituierten Phenylglyoxylsäuren.

Ihre C=O(2)- und OH-Frequenzen liegen fast so hoch wie in aliphatischen  $\alpha$ -Ketosäuren (z. B. Brenztraubensäure:  $\nu_{\text{C=O}(2)}$  1729 cm<sup>-1</sup>;  $\nu_{\text{OH}}$  3432 cm<sup>-1</sup>).

Es zeigt sich demnach, daß bei Phenylglyoxylsäuren Resonanzstrukturen vom Typ



von entscheidender Bedeutung sind. In Mesityl-GS ist diese Resonanz sterisch behindert.

Die elektronenliefernden Substituenten in p-Stellung stehen mit der  $\alpha$ -Carbonylgruppe in direkter Konjugation. Trägt

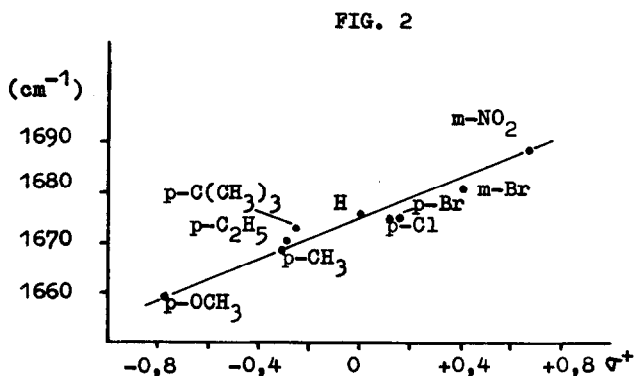


FIG. 2 Beziehung zwischen  $\nu_{C=O(2)}$  in Protonenchelaten substituierter Phenylglyoxylsäuren und  $\sigma^+$ -Werten nach Brown und Okamoto

man die  $\nu_{C=O(2)}$ -Werte gegen die Hammettschen  $\sigma$ -Werte auf, so findet man für  $R=p-OCH_3$  eine größere Abweichung, während bei Verwendung der  $\sigma^+$ -Werte für direkte Konjugation nach Brown und Okamoto (2) die Abhängigkeit linear ist (FIG. 2).

Der Einfluß des Substituenten R auf die Frequenz der OH-Gruppe im Protonenchelat muß - wenn man die Lagekonstanz der  $\nu_{C=O(1)}$  in Betracht zieht - sekundär sein: je basischer die  $\alpha$ -Carbonylgruppe ist, umso stärker ist die Wasserstoffbrücke und damit die Rotverschiebung von  $\nu_{OH}$ . Die Verhältnisse werden also durch den elektronischen Zustand der  $\alpha$ -Carbonylgruppe bestimmt, weshalb auch hier eine Beziehung zwischen  $\nu_{OH}$  und  $\sigma^+$  besser erfüllt ist als zwischen  $\nu_{OH}$  und  $\sigma$  (FIG. 3).

Die Gültigkeit von  $\sigma^+$ -Werten für die Lage der Carbonyl-

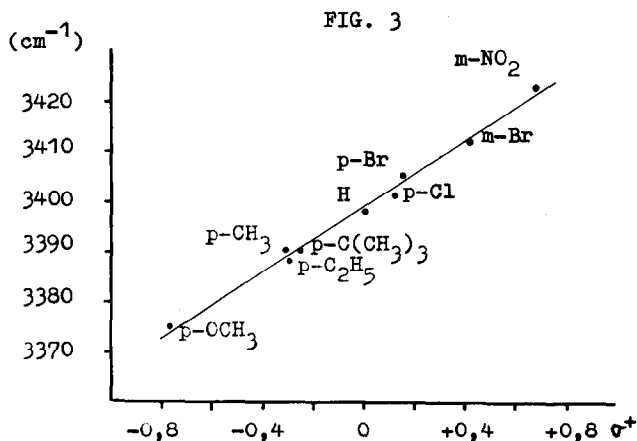


FIG. 3 Beziehung zwischen  $\nu_{OH}$  in Protonenchelaten substituiert<sup>r</sup> Phenylglyoxylsäuren und  $\sigma^+$ -Werten .

valenzschwingungen in substituierten Acetophenonen wird in der Literatur von mehreren Autoren beschrieben (3). Für die mittelbare Wirkung aromatischer Substituenten auf Wasserstoffbrücken gibt es dagegen kaum Beispiele. Baker und Shulgin (4) untersuchten die Frequenzen der OH-Banden in Azomethinen aus substituierten Benzaldehyden und o-Hydroxyanilin. In diesem Falle werden die Ergebnisse durch die Hammettschen  $\sigma$ -Konstanten gut beschrieben, da die Konjugationsbefähigung der  $-C=N$ -Bindung im Vergleich zu der einer  $C=O$ -Bindung nur gering ist (5).

#### LITERATUR

- (1) A. Schellenberger u. G. Oehme, Z. physik. Chem. **227**,112(1964)  
 A. Schellenberger, W. Beer u. G. Oehme, Spectrochim.Acta

(London) 21, 1345 (1965)

XIII. Mitt. A. Schellenberger, G. Oehme u. G. Hübner,  
Chem. Ber. 98, 3578 (1965)

- (2) H.C. Brown u. Y. Okamoto, J. Amer. Chem. Soc. 80, 4979 (1958)
- (3) R.N. Jones, W.F. Forbes u. W.A. Mueller, Canad. J. Chem. 35,  
504 (1957); G.N.R. Rao u. G.B. Silverman, Current Sci.  
(Bangalore) 26, 375 (1957), C.A. 52, 17959
- (4) A.W. Baker u. A.T. Shulgin, J. Amer. Chem. Soc. 81, 1523  
(1959)
- (5) H.H. Freedman, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2900 (1961)