

BEITRAG ZUR DEUTUNG DER IR-SPEKTREN DIMERER ALDOKETENE

W.R. Eckert und H.J. Strauß

Unilever Forschungsgesellschaft mbH Hamburg

(Received in Germany 19 January 1971; received in UK for publication 23 March 1971)

Dimere Aldoketene (I) zeigen im Bereich der C=O- und C=C-stretching-Schwingungen zwei intensive Banden bei 1870 und 1720 cm^{-1} . Nach Rothmann¹ sind diese beiden Banden Carbonyl-Absorptionen zuzuordnen.

Zur Prüfung dieser Deutung wurde das dimere Hexadecylketen (I, $R = C_{16}H_{33}$), dem die Struktur eines α -Alkyl- β -alkyliden- β -propiolactons zukommt, zum α, β -Dialkyl- β -propiolacton (II) hydriert.

		<u>$\nu_{C=O}$</u>	<u>$\nu_{C=C}$</u>
I	$R - CH = \begin{array}{c} C - CH - R \\ \quad \\ O - C = O \end{array}$	1870 cm^{-1}	1720 cm^{-1}
II	$R - CH_2 - \begin{array}{c} CH - CH - R \\ \quad \\ O - C = O \end{array}$	1825 cm^{-1}	-
III	$CH_2 = \begin{array}{c} C - CH_2 \\ \quad \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$	-	1685 cm^{-1}
IV	$R - CH = \begin{array}{c} C - CH_2 \\ \quad \\ CH_2 - CH_2 \end{array}$	-	1715 cm^{-1} (berechnet)

Nach Hydrierung tritt im IR-Spektrum von II nur noch eine intensive Bande bei 1825 cm^{-1} auf. Diese Bandenlage ist charakteristisch für ein β -Lacton.

Beim Vergleich eines gesättigten aliphatischen Esters ($1750 - 1735\text{ cm}^{-1}$) mit einem Vinylester ($1800 - 1770\text{ cm}^{-1}$) erkennt man eine Verschiebung der C=O-Bande nach höheren Frequenzen um $35 - 50\text{ cm}^{-1}$. Eine gleichgerichtete Verschiebung von 45 cm^{-1} erkennt man beim Übergang von II nach I, d.h. die Lage der C=O-Bande in einem Diketen steht im Einklang mit einer Lacton-Bande, welche durch eine C=C-Gruppe am Sauerstoff zu höheren Frequenzen verschoben ist.

Bemerkenswert bei Diketen-Spektren ist die zweite intensive Bande bei 1720 cm^{-1} . C=C-stretching-Schwingungen geben normalerweise nur schwache Banden, Methylencyclobutan² (III) zeigt jedoch eine starke Bande bei 1685 cm^{-1} , die der C=C-Schwingung zuzuordnen ist. Berücksichtigt man die Verschiebung von C=C-stretching-Banden um ca. 30 cm^{-1} nach höheren Frequenzen, wenn man von $R_1R_2C=CH_2$ zu $R_1R_2C=CHR_3$ übergeht, so ergibt sich eine gute Übereinstimmung von berechneter (1715 cm^{-1}) und gefundener (1720 cm^{-1}) Bandenlage. Vergleichende Betrachtungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Vinylestern zeigen, daß die Lage der C=C-Bande weitgehend konstant bleibt und unabhängig von der Anwesenheit eines Estersauerstoffs ist.

Bei Aldoketen-Dimeren muß folglich die Bande bei 1870 cm^{-1} einer C=O-stretching-Schwingung und die Bande bei 1720 cm^{-1} einer C=C-stretching-Schwingung zugeordnet werden.

EXPERIMENTELLES

Die Hydrierung des dimeren Hexadecylketens erfolgte mit Pd/BaSO₂ in Tetrahydrofuran bei 22°C und Normaldruck. Nach Aufnahme von $1,04$ Mol Wasserstoff wurde die Hydrierung abgebrochen. Das Rohprodukt (Schmp. $65-69^\circ\text{C}$; JZ = 0) zeigte im IR Banden bei 1705 cm^{-1} (freie Carbonsäure) und 1825 cm^{-1} (β -Lacton). Nach Reinigung über eine Kieselgelsäule mit Benzol als Lösungsmittel schmolz die erhaltene Hauptfraktion (61 %) scharf bei $67-69^\circ\text{C}$ und zeigte im IR nur noch die β -Lacton-Bande.

LITERATUR

- 1 E.S. Rothmann, J. Org. Chem. 32, 1683 (1967).
- 2 D.E. Applequist und J.D. Roberts, J. Am. Chem. Soc. 78, 4012 (1956).