

ZUR THEORIE DER α -KETOSÄUREN*

BEZIEHUNGEN ZWISCHEN STRUKTUR UND UV-SPEKTREN VON α -KETOSÄUREN UND VERWANDTEN α -DICARBONYLVERBINDUNGEN

G. FISCHER, G. OEHME und A. SCHELLENBERGER

Sektion Biowissenschaften, Fachbereich Biochemie (Chem. Abteilung) der Universität Halle (S),
Institut für Katalysforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften, Rostock DDR

(Received in Germany 11 June 1971; Received in the UK for publication 7 July 1971)

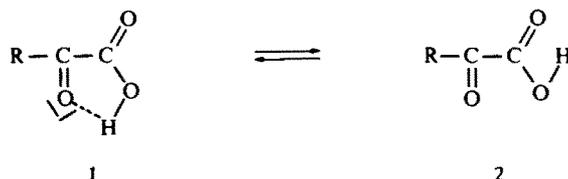
Zusammenfassung— α -Ketosäuren bilden in unpolaren Lösungsmitteln ein stabiles Protonenchelat zwischen der Carboxylgruppe und der α -Carbonylgruppe aus, das den $n-\pi^*$ -Übergang der α -Carbonylgruppe im Vergleich zum Spektrum des unchelatisierten Moleküls stark bathochrom verschiebt und ausserdem eine Schwingungsfineinstruktur dieses Übergangs hervortreten lässt. Auch die UV-Spektren der α -Ketosäureamide deuten auf eine intramolekulare $-\text{NH} \dots \text{O}=\text{C}$ -Wechselwirkung hin.

Die Untersuchung des Alkylgruppeneinflusses auf die Lage des $n-\pi^*$ -Überganges bei Verbindungen vom Typ $\text{R}^1-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{Alkyl}$; $\text{R}^2 = \text{OH}$, NH_2 und CH_3) zeigt, dass Methyl-diketo-Verbindungen ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}^2$), da Hyperkonjugation möglich ist, eine Sonderstellung einnehmen.

Abstract—In homopolar solvents α -keto acids form a stable proton chelate between the carboxyl and α -carbonyl groups. This chelate causes a major bathochromic shift of the $n-\pi^*$ -bands of the α -carbonyl group as compared to the spectrum of the non-chelated molecule, and moreover it shows a remarkable vibrational band structure. The UV spectra of α -keto acid amides also suggest an intramolecular $-\text{NH} \dots \text{O}=\text{C}$ interaction.

A study of the action of the alkyl group on the $n-\pi^*$ -bands in compounds of the type $\text{R}^1-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}^2$ ($\text{R}^1 = \text{Alkyl}$; $\text{R}^2 = \text{OH}$, NH_2 and CH_3) shows that methyl diketo compounds ($\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{R}^2$) occupy a special position, as hyperconjugation is possible.

KRYOSKOPISCHE und infrarotspektroskopische Messungen an α -Ketosäuren der allgemeinen Formel $\text{R}-\text{CO}-\text{COOH}$ haben gezeigt, dass das Assoziationsverhalten dieser Verbindungsklasse in unpolaren Lösungsmitteln durch die Konkurrenz inter- und intramolekularer Wasserstoffbrücken bestimmt ist. Bei Konzentrationen $< 10^{-3}$ Mol/l liegen jedoch neben der freien Form 2 nur noch intramolekular gebundene Spezies (Protonenchelate) 1 vor.¹ Die Lage des Gleichgewichtes wird



durch elektronische und sterische Einflüsse des Restes R bestimmt, was bei aliphatischen α -Ketosäuren ein relativ komplexes Verhalten bedingt. Deshalb wurden zunächst die elektronischen Effekte unter Konstanthaltung der sterischen an einer

* XIX. Mitteilung; XVIII. Mitteilung; Z. Chem. 8, 460 (1968)

Reihe *p*- und *m*-substituierter Phenylglyoxylsäuren untersucht.² Die dabei gewonnenen Ergebnisse lassen erkennen, dass die intramolekulare H-Brücke an den π -Elektronen der α -Carbonylgruppe angreift, was zu einer *s-trans*-ständigen Anordnung der beiden Carbonylgruppen führt.

Die konformativen Eigenschaften der freien Form 2 sind schwieriger zu bestimmen. Dipolmomentmessungen an α -Ketosäureestern ($R-CO-COOR'$) zeigen, dass die Vorzugsstellung der Ketogruppen weder "*s-trans*" noch "*s-cis*" ist, sondern durch einen vom Rest R abhängigen Diederwinkel $0 < \theta < 180^\circ$ beschrieben werden muss. Aliphatische α Ketosäureester sind wahrscheinlich Gemische von Rotationsisomeren.³

Während aus dem Infrarotspektrum Änderungen der am Protonenchelat beteiligten Bindungen hervorgehen, lassen sich aus dem UV-Spektrum Änderungen der Elektronenstruktur bestimmter Chromophore ableiten.

Bei aliphatischen α -Ketosäuren liegt nur der $n-\pi^*$ -Übergang der α -Carbonylgruppe in einem messtechnisch leicht zugänglichen Bereich. In Analogie zu α -Diketonen⁴ ist die Lage der entsprechenden Absorptionsbanden von der geometrischen Anordnung des α -Dicarbonylsystems abhängig: Diederwinkel von 0° und 180° lassen maximale Konjugation zu, wodurch die entsprechenden Banden langwelliger erscheinen als bei den dazwischenliegenden Diederwinkeln. Bei $\theta = 90^\circ$ ist ein Minimum der Konjugation und damit eine relativ kurzwellige Bandenlage zu erwarten.

Die Spektren der Phenylglyoxylsäuren ($R = \text{Phenyl}$) und der kernsubstituierten Phenylglyoxylsäuren werden durch die intensiven (ϵ ca. 10000) Charge-Transfer-Banden (CT-Banden) geprägt, die ihre Ursache in der elektronischen Wechselwirkung zwischen Benzolring und Substituenten haben.

Der charakteristische Einfluss, den die Konformation des Dicarbonylsystems auf die Lage der CT-Banden ausübt, soll Gegenstand einer späteren Mitteilung sein. Von Phenylglyoxylsäure selbst liegt bereits eine neuere, ausführliche Untersuchung über die Solventabhängigkeit der CT-Bande vor.⁵

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziel, für eine Reihe von α -Dicarbonylverbindungen den elektronischen und sterischen Substituenteneinfluss auf die Lage des $n-\pi^*$ -Überganges zu diskutieren. Ferner galt es, in den Spektren von α -Ketosäuren und α -Ketosäureamiden die durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke bedingte Änderung der Elektronenstruktur an der α -Carbonylgruppe nachzuweisen.

1. Phenylglyoxylsäuren

Für die Protonenchelate von Phenylglyoxylsäuren existiert ein durch Infrarotmessungen begründetes Modell.² Geometrische Gründe sprechen dafür, dass die Wasserstoffbrücke zum π -Elektronenpaar der α -Carbonylgruppe gebildet wird. So

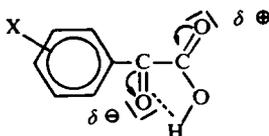


TABELLE 1. π - π^* -ÜBERGÄNGE KERNSUBSTITUIERTER PHENYLGLYOXYLSÄUREN UND EINIGER CARBOXYLSUBSTITUIERTER DERIVATE IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN.
 λ (nm); (cm^{-1} , 10^{-3})

| Substituent | 1. Maximum | | Tetrachlorkohlenstoff | | | 3. Maximum | | Dioxan | | | 0.1n NaOH | |
|---|------------|-------------|-----------------------|-------------|------------|------------|-------------|-----------|-------------|------------|-----------|-------------|
| | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ | λ | $\bar{\nu}$ |
| <i>m</i> -Brom- | 395 | 25.3 | 377 | 26.5 | — | — | — | 359 | 27.8 | — | 346 | 28.9 |
| <i>p</i> -Brom - | 394 | 25.4 | 377 | 26.5 | 162 | 363 | 27.5 | 359 | 27.8 | 104 | 345 | 29.0 |
| <i>p</i> -Chlor- | 394 | 25.4 | 377 | 26.5 | 160 | 363 | 27.5 | 359 | 27.8 | 84 | 345 | 29.0 |
| unsubstituiert | 394 | 25.4 | 377 | 26.5 | 79 | 363 | 27.5 | 355 | 28.1 | 67 | 343 | 29.1 |
| <i>p</i> -Fluor- | 392 | 25.5 | 375 | 26.7 | 109 | 361 | 27.7 | 354 | 28.2 | 72 | 340 | 29.4 |
| <i>p</i> -Methyl- | 394 | 25.4 | 376 | 26.6 | 163 | 362 | 27.6 | 350 | 28.7 | 91 | 332 | 30.1 |
| <i>p</i> -Äthyl- | 393 | 25.5 | 376 | 26.6 | 164 | 363 | 27.5 | 350 | 28.7 | 89 | 334 | 29.9 |
| <i>p</i> -tert. Butyl- | 393 | 25.5 | 376 | 26.6 | 164 | 361 | 27.7 | 352 | 28.4 | 89 | 337 | 29.7 |
| <i>p</i> -Methoxy- | 394 | 25.4 | 376 | 26.6 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| <i>p</i> -Br-PGS-äthylester | — | — | 354 | 28.3 | — | — | — | 352 | 28.4 | — | — | — |
| PGS-äthylester | — | — | 351 | 28.5 | 56 | — | — | 350 | 28.6 | — | Methanol | 333 |
| <i>p</i> -(CH ₃) ₂ CH-PGS-äthylester | — | — | 348 | 28.8 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| PGS-amid | 402 | 24.9 | 384 | 26.0 | 107 | 369 | 27.1 | 377 | 26.5 | 116 | — | — |
| PGS-diäthylamid | 378 | 26.5 | 362 | 27.6 | 205 | 347 | 28.8 | 361 | 27.7 | 218 | Methanol | 342 |

Zur Theorie der α -Ketosäuren

erklärt es sich, dass die OH-Valenzschwingungsfrequenzen direkt mit konjugativen Parametern (σ^+ -Werte nach Brown und Okamoto)⁶ der Substituenten X korreliert werden konnten.

Die Lage der $n-\pi^*$ -Übergänge einer Reihe *m*- und *p*-substituierter Phenylglyoxylsäuren zeigt in Tetrachlorkohlenstoff keine Abhängigkeit von der Natur des Substituenten (Tabelle 1). Vermutlich wird in unpolaren Lösungsmitteln das zwischen Benzolring und den *n*-Elektronen der α -Carbonylgruppe kontaktgebende π -Elektronenpaar durch die Wasserstoffbrücke beansprucht.⁷

In Dioxan oder in 0.1 m wässriger NaOH (in Wasser bzw. 0.1 m HCl werden die $n-\pi^*$ -Übergänge von den CT-Banden teilweise überdeckt), wo die Bildung intramolekularer H-Brücken unterdrückt wird, oder bei kernsubstituierten Phenylglyoxylsäureäthylestern zeigt sich dagegen eine deutliche Abhängigkeit der Lage der $n-\pi^*$ -Übergänge von den elektronischen Parametern der *p*-ständige Substituenten.⁸

Bei kernsubstituierten Acetophenonen scheint der Einfluss *p*-ständiger Substituenten auf den $n-\pi^*$ -Übergang in Hexan nur gering zu sein.⁹ Trotzdem erklärt Bhaskar¹⁰ die Lage dieser Bande bei *p*-Alkyl- und *p*-Alkoxyacetophenonen durch hyperkonjugative und induktive Wechselwirkungen.

Eine weitere, an die Existenz von Protonenchelaten gebundene Eigenschaft der Spektren von α -Ketosäuren ist die stark ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur des $n-\pi^*$ -Überganges (drei annähernd äquidistante Banden in Tetrachlorkohlenstoff bzw. Hexan); denn die $n-\pi^*$ -Übergänge der Ester in diesen Lösungsmitteln sind nur andeutungsweise strukturiert.

Dieser Befund lässt sich durch die konformative Fixierung einzelner Molekülteile im Protonenchelat erklären, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Löschung von Schwingungsüberlagerungen durch benachbarte freischwingende Gruppen herabgesetzt wird.¹¹ Die Beobachtung von Derkosch und Kaltenecker,¹² dass die Feinstruktur der Carbonylbanden von Chinolen durch intramolekulare H-Brücken aufgehoben wird, lässt sich demnach nicht verallgemeinern.

In Dioxan und 0.1 m wässriger NaOH zeigen die $n-\pi^*$ -Übergänge von α -Ketosäuren keine Schwingungsfeinstruktur.

Der Solventeffekt auf den $n-\pi^*$ -Übergang von α -Ketosäuren zeigt im Vergleich zu anderen α -Dicarbonylverbindungen charakteristische Besonderheiten. Die hypochrome Bandenverschiebung der in Tabelle 1 aufgeführten Phenylglyoxylsäuren beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff (2. Maximum) zu Dioxan liegt zwischen 1300 und 2200 cm^{-1} . Im Vergleich zu den ebenfalls in Tabelle 1 aufgeführten Werten einiger Äthylester ($\Delta\bar{\nu}$ ca 100 cm^{-1}) sind diese Effekte sehr gross, was entweder auf eine bedeutende geometrische Änderung oder eine grosse Polaritätssteigerung im Molekül als Folge der Solvent-Änderung hinweist.¹³

Von diesen beiden Möglichkeiten lässt sich nur die erstere mit unserem Modell erklären, denn das Protonenchelat mit seiner für eine optimale Polarisierung günstigen *s-trans*-Anordnung der beiden Carbonylgruppen wird beim Übergang von einem unpolaren Lösungsmittel zu Dioxan durch die relativ basischen Sauerstoffatome des cyclischen Äthers unter Ausbildung intermolekularer H-Bindungen zum Lösungsmittel aufgespalten. Dadurch wird die *s-trans*-Fixierung der beiden Carbonylgruppen aufgehoben, und die Bande des $n-\pi^*$ -Überganges rückt in einen Bereich, der für die Äthylester dieser Säuren charakteristisch ist und für deren Carbonylgruppen wir aus Dipolmomentmessungen einen Diederwinkel von $\theta = 75^\circ$ berechnet haben.³

In Abb. 1 ist der n - π^* -Übergang von *p*-t-Butyl-phenylglyoxylsäure in Tetrachlorkohlenstoff bei sukzessiver Zugabe von Dioxan dargestellt. In den Lösungsmittelgemischen findet man Banden, die der Überlagerung einer strukturierten Bande (in CCl_4) und einer unstrukturierten Bande (in Dioxan) entsprechen. In einem Gemisch von 96% Tetrachlorkohlenstoff und 4% Dioxan liegt auf Grund dieser Spektren die Ketosäure noch teilweise als Protonenchelat vor.

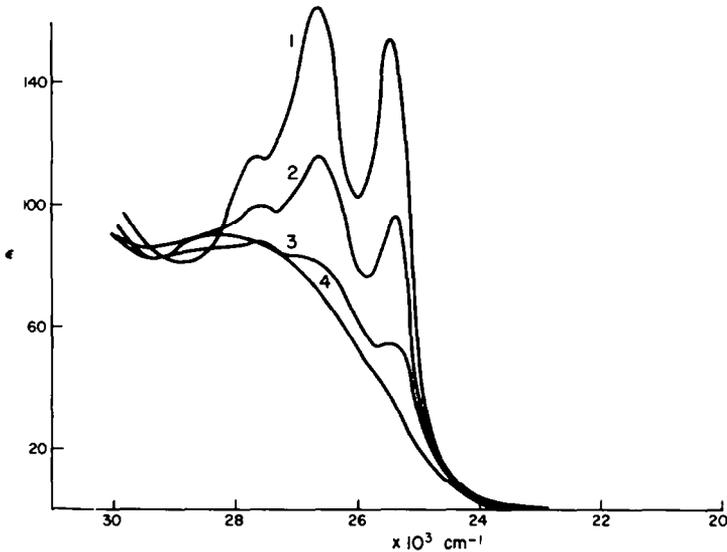


Abb. 1. n - π^* -Übergang der α -Carbonylgruppe von *p*-tert.-Butylphenylglyoxylsäure in reinem Tetrachlorkohlenstoff (1), 99.25% CCl_4 + 0.75% Dioxan (2), 96% CCl_4 + 4% Dioxan (3) und reinem Dioxan, $C_{\text{Säure}} = 9.66 \cdot 10^{-4} \text{ Mol/l}$; $T = 30^\circ\text{C}$

Eine weitere Solventverschiebung von 1000 – 1400 cm^{-1} beim Übergang von Dioxan zu wässrigen Systemen ist auf Wasserstoffbindungen mit dem prototypen Medium zurückzuführen. Auf diesem Solventeffekt begründeten Balasubramanian und Rao¹⁴ eine quantitative Abschätzung intermolekularer Wasserstoffbindungsenergien.

2. Aliphatische α -Ketosäuren

Lage und Intensität der n - π^* -Übergänge einer repräsentativen Reihe aliphatischer α -Ketosäuren in den Lösungsmitteln Tetrachlorkohlenstoff (1), Dioxan (2) und Wasser (3) sind in Tabelle 2 zusammengefasst und zur besseren Übersicht in Abb. 2 dargestellt. Die Lage des n - π^* -Überganges der Brenztraubensäure hebt sich von den drei Gruppen der mit primären, sekundären und tertiären Alkylresten (R) substituierten α -Ketosäuren ($\text{R}-\text{CO}-\text{COOH}$) ab. Innerhalb dieser Gruppen haben wir nach zunehmender räumlicher Grösse des Restes R geordnet.

Bei einer Diskussion der Ergebnisse soll auch für diese Verbindungsklasse das für Phenylglyoxylsäuren abgeleitete Modell des Protonenchelates (3) (mit R = Alkyl)

TABELLE 2. $n-\pi^*$ -ÜBERGÄNGE ALIPHATISCHER α -KETOSÄUREN DER ALLGEMEINEN FORMEL $R-CO-COOH$ IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN. λ (nm); $\bar{\nu}$ ($cm^{-1} \cdot 10^{-3}$)

| | 1. Maximum | | | Tetrachlorkohlenstoff | | | 3. Maximum | | | Dioxan | | | Wasser | | |
|---|------------|-------------|------------|-----------------------|-------------|------------|------------|-------------|------------|-----------|-------------|------------|-----------|-------------|------------|
| | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ | λ | $\bar{\nu}$ | ϵ |
| CH ₃ - | 368 | 27.2 | 13.7 | 350 | 28.6 | 19.9 | — | — | — | 340 | 29.4 | 18.4 | 320 | 31.3 | 12.0 |
| CH ₃ CH ₂ - | 360 | 27.8 | 21.5 | 346 | 28.9 | 24.4 | — | — | — | 336 | 29.8 | 19.5 | 320 | 31.3 | 13.7 |
| CH ₃ (CH ₂) ₂ - | 364 | 27.5 | 23.2 | 355 | 28.55 | 24.7 | — | — | — | 342 | 29.2 | 18.4 | 320 | 31.3 | 18.2 |
| (CH ₃) ₂ CH-CH ₂ - | 382 | 26.2 | 15.0 | 365 | 27.4 | 28.1 | 355 | 28.55 | 27.2 | 346 | 28.9 | 21.7 | 324 | 30.9 | 24.2 |
| (CH ₃) ₃ C-CH ₂ - | 386 | 25.9 | 22.8 | 368 | 27.2 | 35.5 | 352 | 28.4 | 31.0 | 350 | 28.6 | 24.4 | 330 | 30.3 | 31.8 |
| (CH ₃) ₂ CH- | 374 | 26.7 | 23.2 | 356 | 28.1 | 32.7 | — | — | — | 346 | 28.9 | 24.1 | 314 | 31.8 | 20.5 |
| (CH ₃)(C ₂ H ₅)CH- | 376 | 26.6 | 28.1 | 360 | 27.8 | 39.0 | — | — | — | 350 | 28.6 | 26.9 | 318 | 31.4 | 28.5 |
| Cyclohexyl- | 376 | 26.6 | 33.3 | 360 | 27.8 | 45.5 | — | — | — | 350 | 28.6 | 29.4 | 316 | 31.6 | 26.5 |
| (CH ₃ CH ₂) ₂ CH- | 379 | 26.4 | 29.0 | 362 | 27.6 | 41.1 | — | — | — | 350 | 28.6 | 30.3 | 316 | 31.6 | 31.3 |
| (CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ CH- | 382 | 26.2 | 36.6 | 366 | 27.35 | 50.4 | — | — | — | 357 | 28.0 | 32.9 | 325 | 30.8 | 33.9 |
| (CH ₃) ₃ C- | 380 | 26.3 | 23.0 | 360 | 27.8 | 30.4 | — | — | — | 312 | 32.1 | 29.3 | 310 | 32.3 | 29.0 |
| (CH ₃) ₂ (C ₂ H ₅)C- | 380 | 26.3 | 23.9 | 360 | 27.8 | 31.9 | — | — | — | 314 | 31.9 | 33.8 | 310 | 32.3 | 34.0 |



ABB. 2. Lage der $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge β -alkylsubstituierter α -Ketosäuren ($\text{R}-\text{CO}-\text{COOH}$) in CCl_4 (1), Dioxan (2) und Wasser (3)

zugrunde gelegt werden, obwohl als neues, wesentliches Merkmal der sterische Einfluss des Restes R hinzukommt. In Übereinstimmung mit IR-spektroskopisch gewonnenen Ergebnissen¹⁵ kann angenommen werden, dass aliphatische α -Ketosäuren in Tetrachlorkohlenstoff als Protonenchelate und demzufolge mit *s-trans*-Anordnung der Carbonylgruppen vorliegen. Lediglich Säuren, die an der α -Carbonylgruppe einen tert. Alkylrest tragen (Trimethyl- und Dimethyläthyl-brenztraubensäure), haben im kurzwelligen Bereich des Spektrums Banden, die auf erhebliche Anteile der freien Form (2) zurückzuführen sind (Abb. 3).

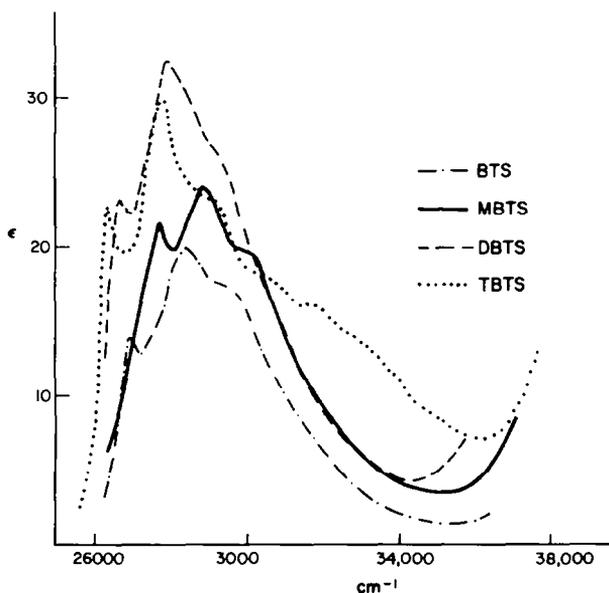


ABB. 3. $n\text{-}\pi^*$ -Übergänge von Brenztraubensäure (BTS), Methylbrenztraubensäure (MBTS), Dimethylbrenztraubensäure (DBTS) und Trimethylbrenztraubensäure (TBTS) in CCl_4 . $C_{\text{Säure}} = 0.02 \text{ Mol/l}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Alle $n-\pi^*$ -Übergänge der vermessenen Säuren zeigen wie die vergleichbaren Banden der Phenylglyoxylsäuren eine deutliche Schwingungsfinestruktur; im allgemeinen ist das kurzwellige 3. Maximum aber nur als Schulter angedeutet.

Zur Interpretation der Alkylgruppenwirkung auf das UV-Spektrum in Tetrachlorkohlenstoff müssen polare und sterische Wechselwirkungen betrachtet werden:

1. Für die Frequenz der intensivsten Bande im $n-\pi^*$ -Übergang ergibt sich bei sukzessiver Substitution der zur Carbonylgruppe benachbarten Wasserstoffe durch Methylreste folgendes Bild: Brenztraubensäure < Methylbrenztraubensäure > Dimethylbrenztraubensäure > Trimethylbrenztraubensäure. Die spektroskopische Sonderstellung der Brenztraubensäure beruht vermutlich auf einem hyperkonjugativen Effekt der Methylgruppe, der auch in anderen α,β -ungesättigten Systemen, wie z. B. Vinyl-,¹⁶ Styryl-¹⁷ und α -Diketonen (Tabelle 3), eine bathochrome Verschiebung

TABELLE 3. LAGE DER $n-\pi^*$ -ÜBERGÄNGE ALIPHATISCHER DIKETONE ($R-CO-CO-CH_3$) IN CCl_4 , DIOXAN UND WASSER. $c_{\text{Keton}} \text{CA. } 10^{-2} \text{ Mol/l}$; $T = 25^\circ\text{C}$; λ (nm); $\bar{\nu}$ ($\text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$)

| Substanz | Erster $n-\pi^*$ -Übergang | | | | | |
|---------------------------|----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| | Tetrachlorkohlenstoff | | Dioxan | | Wasser | |
| | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ |
| Diacetyl | 427 | 23.4 | 416 | 24.0 | 407 | 24.5 |
| Pentandion-(2,3) | 427 | 23.4 | 422 | 23.7 | 407 | 24.5 |
| 4-Methyl-pentandion-(2,3) | 435 | 23.0 | 427 | 23.4 | 418 | 23.9 |

| Substanz | Zweiter $n-\pi^*$ -Übergang | | | | | |
|---------------------------|-----------------------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| | Tetrachlorkohlenstoff | | Dioxan | | Wasser | |
| | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ |
| Diacetyl | 274 | 36.4 | — | — | 282 | 35.4 |
| Pentandion-(2,3) | 274 | 36.5 | — | — | 272 | 36.7 |
| 4-Methyl-pentandion-(2,3) | 275 | 36.3 | — | — | 281 | 35.6 |

des $n-\pi^*$ -Überganges zur Folge hat. Die Aufhebung dieses Effekts bedingt beim Übergang zur Äthylgruppe zunächst eine leichte Frequenzerhöhung, während die Einführung einer Isopropylgruppe und des tert. Butylrestes den auch bei gesättigten Ketonen beobachteten bathochromen "Alkyleffekt"¹⁸ bewirkt.

2. Säuren mit primärem und sekundärem Alkylrest an der α -Carbonylgruppe erfahren bei Vergrößerung desselben eine bathochrome Verschiebung, die, verglichen mit den Ergebnissen von Infrarotmessungen,¹⁹ eine Stabilisierung des Protonenchelats anzeigt. In Übereinstimmung damit wurde ein Anstieg der Extinktionskoeffizienten gefunden, der mit der zunehmend bathochromen Bandenlage konform ist. Wir nehmen an, dass der Einfluss der Grösse des Alkylrestes auf die spektroskopischen Eigenschaften auf die Konformation zwischen α -Carbonylgruppe und Alkyl zurückzuführen ist.

Wie Karabatsos²⁰ spektroskopisch nachwies, ist in sterisch wenig gehinderten aliphatischen Aldehyden, z. B. im Propionaldehyd, die syn-periplanare Stellung einer Alkylgruppe, speziell der Methylgruppe, zur Carbonylgruppe Vorzugskonforma-

tion, während in Aldehyden mit voluminösem Alkylrest, z. B. Neopentylaldehyd, die Wasserstoffatome syn-periplanar angeordnet sind. Die tert. Butylgruppe nimmt in diesem Falle eine anticlinale Stellung ein.

Derartige Konformationsänderungen können, wie aus den Infrarotspektren substituierter Acetone hervorgeht, das spektroskopische Verhalten beeinflussen.²¹ Eine vergleichbare UV-Untersuchung liegt unseres Wissens noch nicht vor.

3. In Trimethyl- und Dimethyl-äthyl-brenztraubensäure verfestigt der tert. Alkylrest einerseits durch die Erhöhung der Elektronendichte an der benachbarten Carbonylgruppe die Protonenchelatstruktur, andererseits wird die *trans*-Stellung der beiden Carbonylgruppen sterisch behindert, so dass wesentliche Anteile an freier Form (2) mit dem Protonenchelat (1) im Gleichgewicht sind.²²

Diese konformative Besonderheit ist entscheidend für die chemische und physikalische Ausnahmestellung dieser Gruppe von α -Ketosäuren und erklärt z. B. die UV-Spektren in Tetrachlorkohlenstoff (Abb. 3), die ein relativ festes Protonenchelat (niederfrequente Hauptbande) im Gleichgewicht mit freien Spezies (Absorption im Bereich 30 000 bis 34 000 cm^{-1}) erkennen lassen.

Auch im Falle der aliphatischen α -Ketosäuren lieferten die Untersuchung der Solventabhängigkeit der Spektren weitere wesentliche Aufschlüsse.

Wie bei den Phenylglyoxyssäuren ist der $n\text{-}\pi^*$ -Übergang stark solventabhängig. Beim Übergang von Tetrachlorkohlenstoff zu Dioxan beträgt die hypsochrome Verschiebung für Brenztraubensäure sowie für α -Ketosäuren mit primären und sekundären Alkylresten an der α -Carbonylgruppe 800 bis 1500 cm^{-1} und liegt damit etwas niedriger als bei den Phenylglyoxyssäuren. Für tert. alkylsubstituierte α -Ketosäuren ist die hypsochrome Verschiebung mit 4300 bzw. 4100 cm^{-1} ungewöhnlich gross.

Da—wie bei den Phenylglyoxyssäuren—zwischen den Spektren der Säuren in Dioxan und den ihrer Äthylester grosse Ähnlichkeiten bestehen, nehmen wir an, dass α -Ketosäuren generell in Dioxan keine Protonenchelate (1) ausbilden, eine Aussage, die aus IR-Spektren nicht zu gewinnen ist.

In Übereinstimmung mit Dipolmomentmessungen an Äthylestern³ ist die Konformationsänderung für aliphatische α -Ketosäuren beim Übergang von der offenen Form (2) zum Protonenchelat (1) kleiner als bei Phenylglyoxyssäuren, für tert. alkylsubstituierte α -Ketosäuren dagegen auf Grund sterischer Effekte grösser. Im UV-Spektrum von Trimethyl- und Dimethyläthyl-brenztraubensäure sind ferner Anzeichen für weitere Spezies mit niederfrequenten Banden, wahrscheinlich Rotationsisomere, vorhanden (Abb. 3). Auch beim Übergang von Dioxan zu Wasser nehmen diese beiden Säuren wiederum eine Sonderstellung ein, denn die hypsochrome Verschiebung liegt mit 200 bzw. 400 cm^{-1} wesentlich niedriger als bei allen übrigen vermessenen α -Ketosäuren (1000–3000 cm^{-1}). Ein Vergleich mit analogen Ketonen und Estern würde eine Verschiebung von 1000–1200 cm^{-1} erwarten lassen.²³ Wahrscheinlich können durch die Solvation der α -Ketosäuren in Wasser Konformationsänderungen ausgelöst werden, über deren Natur wir noch keine Vorstellung besitzen.

Polare Effekte spielen in Wasser nur eine untergeordnete Rolle, da z. B. Brenztraubensäure in 0.1 molarer Salzsäure, in Wasser und in 0.1 molarer Natronlauge bei gleicher Konzentration zwar mit unterschiedlicher Intensität, aber bei gleicher Wellenlänge absorbiert.²⁴

TABELLE 4. $n-\pi^*$ -ÜBERGÄNGE ALIPHATISCHER UND ALICYCLISCHER α -KETOSÄUREAMIDE DER ALLGEMEINEN FORMEL $R_1-CO-CONR_2R_3$ IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN. λ (nm); $\bar{\nu}$ ($cm^{-1} \cdot 10^{-3}$)

| R ¹ | R ² | R ³ | Tetrachlorkohlenstoff | | | | | | Dioxan | | Wasser | |
|---|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|-----------|-------------|-----------|-------------|
| | | | 1. Maximum | | 2. Maximum | | 3. Maximum | | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ |
| | | | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ | λ | $\bar{\nu}$ | | | | |
| CH ₃ - | H | H | 378 | 26.4 | 361 | 27.7 | 349 | 28.6 | 360 | 27.8 | 340 | 29.4 |
| CH ₃ CH ₂ - | H | H | — | — | 355 | 28.2 | — | — | 354 | 28.5 | 336 | 29.8 |
| (CH ₃) ₂ CH- | H | H | — | — | 365 | 27.4 | — | — | 363 | 27.6 | 339 | 29.5 |
| (CH ₃)(C ₂ H ₅)CH- | H | H | 384 | 26.0 | 367 | 27.2 | 353 | 28.3 | 369 | 27.1 | 339 | 29.5 |
| (CH ₃ CH ₂) ₂ CH- | H | H | 384 | 26.0 | 370 | 27.0 | 356 | 28.0 | — | — | — | — |
| Cyclopentyl- | H | H | — | — | 360 | 27.8 | — | — | — | — | — | — |
| Cyclohexyl- | H | H | 383 | 26.1 | 366 | 27.3 | — | — | — | — | — | — |
| Cycloheptyl- | H | H | — | — | 366 | 27.3 | — | — | — | — | — | — |
| CH ₃ - | n-C ₃ H ₇ - | H | 373 | 26.8 | 356 | 28.0 | — | — | — | — | — | — |
| CH ₃ - | (CH ₃) ₃ C- | H | 373 | 26.8 | 358 | 27.9 | — | — | 353 | 28.3 | 340 | 29.4 |
| CH ₃ - | CH ₃ CH ₂ - | CH ₃ CH ₂ - | — | — | 327 | 30.6 | — | — | 324 | 30.8 | 315 | 31.7 |

3. α -Ketosäureamide

Im folgenden soll versucht werden, unsere Vorstellungen über die Natur der intramolekularen $\text{—OH} \dots \text{O}=\text{C}$ -Wasserstoffbindungen auch auf die—besonders unter biochemischen Aspekten—interessanten $\text{—N—H} \dots \text{O}=\text{C}$ -Wechselwirkungen anzuwenden.

Die Lage der $n\text{—}\pi^*$ -Übergänge einer Reihe substituierter α -Ketosäureamide in Lösungsmitteln unterschiedlicher Polarität ist in Tabelle 4 zusammengestellt.

Ein Vergleich der Hauptbanden (2. Maximum) in Tetrachlorkohlenstoff zeigt, dass primäre und sekundäre α -Ketosäureamide etwas langwelliger als die entsprechenden Säuren absorbieren. Bemerkenswerterweise bleibt die bei den Amidin in Analogie zu den Säuren vorhandene Schwingungsfeinstruktur aus drei äquidistanten Banden beim Übergang von unpolaren Lösungsmitteln zu Dioxan weitgehend erhalten. Ferner ist der Solventeffekt beim Übergang von Tetra zu Dioxan mit $100\text{—}300\text{ cm}^{-1}$ sehr klein und entspricht den bei Ketonen und bei α -Ketosäureestern beobachteten Werten.

Der Ersatz der beiden H-Atome in der primären Amidgruppe durch Alkylreste hat eine signifikante hypochrome Verschiebung zur Folge, so dass der $n\text{—}\pi^*$ -Übergang nur noch als Schulter auf einer $\pi\text{—}\pi^*$ -Bande nachgewiesen werden kann. Von Brenztraubensäureamid zu Brenztraubensäurediäthylamid beträgt diese Verschiebung in Tetra 2900 cm^{-1} , von Phenylglyoxyssäureamid zu Phenylglyoxyssäurediäthylamid 1600 cm^{-1} .

Die langwellige Absorption der α -Ketosäureamide ist also vom Vorhandensein mindestens einer NH-Bindung (Tab. 4) abhängig, was ebenfalls in Analogie zu den α -Ketosäuren auf die Existenz eines Protonenchelates hinweist. Berücksichtigt man die im Vergleich zur Carboxylgruppe wesentlich geringere Acidität der Carboxamidgruppierung, so könnte dieser Befund als Hinweis gelten, dass auch in Dioxan noch Anteile an Protonenchelat vorliegen. Auch beim Übergang zu Wasser ist die hypochrome Bandenverschiebung so gering, dass man zwar eine verstärkte Wechselwirkung mit dem prototropen Medium, aber keine wesentliche Konformationsänderung folgern kann.

Brenztraubensäurediäthylamid—wie die extrem kurzwellige Bandenlage des $n\text{—}\pi^*$ -Überganges beweist—weicht als tertiäres Amid in der Anordnung der Carbonylgruppen stark von der *s-trans*-Konformation ab. Am Kalottenmodell lässt sich zeigen, dass sowohl bei Trimethylbrenztraubensäure, Trimethylbrenztraubensäureäthylester als auch bei Brenztraubensäuredialkylamiden eine sterische Behinderung der freien Drehbarkeit um die Carbonyl–Carboxyl-Kohlenstoffbindung zu erwarten ist, die die beobachtete spektroskopische Ähnlichkeit beider Substanzklassen erklärt. Als Beispiel einer Analogie im chemischen Verhalten dieser Verbindungen sei hier die geringe Neigung zur kovalenten Hydratation unter Bildung eines geminalen Diols⁸ angeführt. Die Solventverschiebung beim Übergang von Dioxan zu Wasser ist für tertiäre Amide etwas kleiner als für primäre und sekundäre. Zur Zeit lässt sich die Annahme, dass α -Ketosäureamide Protonenchelate ausbilden, nicht wie bei den Säuren^{1,2} durch kryoskopisch oder ir-spektroskopisch gewonnene Argumente stützen. So wurde z. B. in einer 0.002 molaren Tetrachlorkohlenstofflösung von BTS-amid im IR-Spektrum $\bar{\nu}\text{NH}_{\text{II}}$ bei 3533 cm^{-1} und $\bar{\nu}\text{NH}_I$ bei 3413 cm^{-1} gefunden. Dazwischen liegt bei 3474 cm^{-1} eine kleine temperatur- und konzentrationsabhängige Assoziatenbande. Für Dimethylbrenztraubensäureamid wurden entsprechende Werte

bei 3530, 3410 und 3470 cm^{-1} ermittelt. Aus diesen Ergebnissen lässt sich nicht ohne weiteres eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ableiten, da auch die Absorption der freien Amidgruppe in diesem Bereich erwartet wird.²⁵

TABELLE 5. OSMOMETRISCH BEI 37° ERMITTELTE MOLEKULARGEWICHTE EINIGER AMIDE. (\bar{M} = GEFUNDENES, M = BERECHNETES MOLEKULARGEWICHT; \bar{M}/M = MITTLERE ZÄHLIGKEIT)

| Amid | Konzentration Mol/l | Lösungsmittel | \bar{M} | \bar{M}/M |
|---|------------------------|---------------|-----------|-------------|
| $\text{CH}_3\text{CO-CONH}_2$ | 0.026 | Chloroform | 99 | 1.14 |
| $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO-CONH}_2$ | 0.022 | Chloroform | 161 | 1.08 |
| Cycloheptylglyoxylsäureamid | 0.073 | Benzol | 197 | 1.17 |
| $\text{CH}_3\text{CO-CONH-n-C}_3\text{H}_7$ | 0.1 | Benzol | 149 | 1.15 |
| $\text{CH}_3\text{-CONH}_2$ | 0.029 | Chloroform | 69 | 1.17 |
| Caprolactam | 0.1 | Benzol | 169 | 1.50 |
| $\text{CH}_3\text{CO-COOH}^a$ | 0.1 | Benzol | 116 | 1.32 |
| $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-COOH}^a$ | 0.1 | Benzol | 135 | 1.96 |

^a Kryoskopisch erhaltene Werte¹

Die osmometrisch ermittelten Molekulargewichte für einige Amide bei 37° lassen erkennen, dass neben wenig assoziierten Spezies viel entassozierte Spezies vorliegen (Tab. 5).

Während bei α -Ketosäuren die Tendenz zur Protonenchelatbildung aus dem Molekulargewicht in Benzol, das im Vergleich zu Carbonsäuren bei Konzentrationen um 0.05 wesentlich niedriger gefunden wird, klar hervorging, ist zwischen α -Ketosäureamiden und Carbonsäureamiden, wie z. B. Acetamid und Caprolactam, kein bemerkenswerter Unterschied festzustellen.

EXPERIMENTELLER TEIL

(a) *Substanzen.* Die aliphatischen α -Ketosäuren und α -Ketosäureamide wurden, ausser Neopentylglyoxylsäure, Dimethyl-äthyl-brenztraubensäure, Brenztraubensäure-n-propylamid und Brenztraubensäure-tert. butylamid (Darstellungsvorschriften folgen unten), nach bekannten Verfahren dargestellt und entsprachen mit ihren Schmelz- bzw. Siedepunkten den Literaturwerten.

Zur Reinigung wurde bei flüssigen und niedrigschmelzenden Verbindungen mehrmals i. V. destilliert bzw. bei den primären α -Ketosäureamiden und den höher schmelzenden α -Ketosäuren i. V. sublimiert. Die zu den Messungen verwendeten Substanzen waren nmr-spektroskopisch rein, die Säuren lagen in ihrem Titrationswert mit 0.1 m NaOH stets zwischen 99.0 und 100.5%.

Darstellung von Neopentylglyoxylsäure

Neopentylglyoxal. In einem 2-l-Dreihalskolben, versehen mit Rührer, Rückflusskühler und Tropftrichter, tropft man bei 20° zu 114 g (1 Mol) Methylneopentylketon⁶ schnell eine Lösung von 111 g (1 Mol) SeO_2 in 48 ml H_2O und 720 ml gereinigtem Dioxan.

Dann wird innerhalb einer Stunde im Wasserbad unter Rühren zum Sieden erhitzt und noch 6 h am

Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wird heiss filtriert und das Lösungsmittel des Filtrats über eine 25-cm-Raschigkolonne langsam vom Ölbad abdestilliert. Die Fraktion von 110–135° wurde gesondert aufgefangen und über eine 20-cm-Raschigkolonne destilliert. Bei 125–135° ging eine braune Fraktion über, die dem IR-Spektrum zufolge das gewünschte Glyoxal enthielt und sofort der Weiteroxidation unterworfen wurde.

Neopentylglyoxylsäure. (Oxidation in Anlehnung an Neuberger und Gorr²⁷) 35.1 g rohes Neopentylglyoxal wurden bei Raumtemperatur unter Rühren mit 14.1 ml Brom und 79 g krist. Natriumacetat in 1.5 l Wasser umgesetzt. Nach 2 Tagen war die Lösung entfärbt und wurde 8mal mit je 200 ml Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und dann der Äther abdestilliert. Der Rückstand wurde zunächst im Wasserstrahlvakuum destilliert, wobei 11 g einer gelben Flüssigkeit als Vorlauf übergingen. Darauf wurden im Ölpumpenvakuum zwischen 60° und 64°/4 mm 24.3 g spontan kristallisierende Neopentylglyoxylsäure erhalten. (Ausbeute: 17% auf Methyl-neopentylketon bezogen) Die Säure konnte aus Ligroin (Kp. 90–100°) umkristallisiert werden. Sie schmilzt dann bei 56–58° (uncharf). (C₇H₁₂O₃ (144.17). Ber: C, 58.31; H, 8.39. Gef: C, 58.51; H, 8.27%); Semicarbazon Fp. 202–204° (aus Wasser). Protonenresonanzspektrum in D₂O (Hexamethyldisilan als externer Standard).



Darstellung von Dimethyl-äthylbrenztraubensäure. 46 g (0.4 Mol) Methyl-tert. amyketon²⁸ wurden bei Zimmertemperatur innerhalb 40 Min. zu einer stark gerührten Lösung von 126 g Kaliumpermanganat und 40 g NaOH in 4 l Wasser getropft und über Nacht stehen gelassen. Dann wurde durch Zugabe von 10 ml Äthanol vollständig entfärbt, der Niederschlag abgesaugt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden mit HCl neutralisiert und bis zur beginnenden Kristallisation im Vakuum eingengt. Nach dem Ansäuern auf pH 1 wurde der Kolbenrückstand mit Äther extrahiert und nach dem Trocknen der Ätherphase die Säure durch Vakuumdestillation isoliert. Man erhält eine farblose Flüssigkeit vom Kp. 86–87°/12 mm. Ausbeute: 32.7 g d. s. 58%, der Th. (Ber: C, 58.31; H, 8.39. Gef: C, 58.30; H, 8.71%).

Darstellung von Brenztraubensäure-n-propylamid und Brenztraubensäure-tert. butylamid (in Anlehnung an I. c.³⁰). 19.3 g (0.1 Mol) des Pyridiniumsalzes des Oxymaleinsäureanhydrids werden in 200 ml p.a. Chloroform suspendiert und tropfenweise mit 0.095 Mol n-Propylamin bzw. tert. Butylamin versetzt. Unter Erwärmung setzt Decarboxylierung ein, die nach ca 30 min. beendet ist. Man filtriert das Reaktionsgemisch und destilliert das Lösungsmittel i. V. ab. Der Rückstand wird mit 100 ml Wasser versetzt, mit HCl angesäuert und 5 × mit je 100 ml Äther extrahiert. Der Äther wird nach dem Trocknen über Na₂SO₄ i. V. abdestilliert und der Rückstand zur weiteren Reinigung in 5%iger NaHCO₃-Lösung aufgenommen. Die neutralen Amide lassen sich erneut mit Äther ausschütten und können nach dessen Entfernung im Wasserstrahlvakuum destilliert werden. Ausbeute: stark wechselnd, 20–80%. BTS-n-propylamid C₈H₁₁NO₂ (129, 15) Sdp. 80–81°/11 mm (Ber: C, 55.79; H, 8.58; N, 10.80. Gef: C, 55.54; H, 8.79; N, 11.10%). Protonenresonanzspektrum in D₂O (Hexamethyldisilan als externer Standard). $\text{CH}_3\text{CO}-\delta = 2.74 (\text{s})$ N— $\text{CH}_2-\delta = 3.45; 3.52$ (quintett) $\text{CH}_2\text{CH}_3-\delta = 1.18 (\text{t})$. BTS-tert.butylamid C₇H₁₃NO₂ (143.17) Sdp. 65°/11 mm. Ber: C, 58.72; H, 9.17; N, 9.77. Gef: C, 58.44; H, 9.48; N, 9.58%). Protonenresonanzspektrum in Tetrachlorkohlenstoff (Hexamethyldisilan als interner Standard) $\text{CH}_3\text{CO}-\delta = 2.30 (\text{s})$ N— $\text{C}(\text{CH}_3)-\delta = 1.33 (\text{s})$.

Die Darstellung und Reinigung kernsubstituierter Phenylglyoxylsäuren wurde in einer früheren Arbeit ausführlich beschrieben.² α -Ketosäureäthylester wurden durch Veresterung der entsprechenden Säuren unter azeotroper Entfernung des bei der Reaktion gebildeten Wassers mittels Chloroform bei Gegenwart einer katalytischen Menge an *p*-Toluolsulfonsäure dargestellt.²⁹ Diacetyl (VEB Chemische Fabrik, Miltitz) war nach mehrmaliger Destillation über eine 40-cm-Vigreux-Kolonne rein zu erhalten. Kp.₇₅₆: 86–87°. Pentandion-2,3 wurde aus α -Äthyl-acetessigsäureäthylester nach Pechmann³¹ dargestellt. 4-Methyl-pentandion-2,3 war über das Nitrosoketon des 4-Methylpentanon-3 zugänglich.³²

(b) *Reinigung der Lösungsmittel.* 1,4-Dioxan (reinst, VEB Laborchemie Apolda) wurde nach Pestemer³³ gereinigt und im gefrorenen Zustand unter Argon aufbewahrt. Tetrachlorkohlenstoff (pa., VEB Laborchemie Apolda) wurde unter Argon von P₄O₁₀ abdestilliert und unter Argon aufbewahrt.

(c) *Apparaturen.* Die UV-Spektren wurden an folgenden Geräten aufgenommen: Monochromator VSU 1, VEB Carl Zeiss, Jena; Registrierendes Universalspektrometer USP 2, Akademiewerkstätten für Forschungsbedarf, Berlin; Registrierendes Spektralphotometer DK 2 A; Beckman Instruments, Inc., Fullerton, Cal; Registrierendes Spektralphotometer SP 800, Pye Unicam. Die Wellenzahlgenauigkeit wurde durch Eichmessungen mit einer Quecksilberlampe überprüft. Die Messung der IR-Spektren wurde am IR 12, Beckman Instruments, vorgenommen. Zur Bestimmung der Molekulargewichte stand ein Osmometer (Knauer) zur Verfügung. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-HA-100-Spektrometer aufgenommen.

LITERATUR

- ¹ A. Schellenberger und G. Oehme, *Z. physik. Chem.* **227**, 112 (1964)
- ² A. Schellenberger, G. Oehme und G. Fischer, *Chem. Ber.* **100**, 425 (1967)
- ³ G. Oehme und A. Schellenberger, *Ibid.* **101**, 1499 (1968)
- ⁴ N. J. Leonhard und P. M. Mader, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 5388 (1950); N. J. Leonhard, A. J. Kresge und M. Oki, *Ibid.* **77**, 5078 (1955) zusammenfassende Diskussion in H. Suzuki, *Electronic Absorption Spectra and Geometry of Organic Molecules: Application of Molecular Orbital Theory*, Kap. 21. Academic Press, New York and London (1967)
- ⁵ M. Hirota und F. Shinozaki, *Bull. Chem. Soc. Japan* **42**, 2614 (1969)
- ⁶ H. C. Brown und Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958)
- ⁷ Zur Orbitalanordnung in der Carbonylgruppe siehe M. Orchin und H. H. Jaffé, *The Importance of antibonding Orbitals*, S. 56, Houghton Mifflin, Boston (1967)
- ⁸ G. Fischer, unveröffentlicht
- ⁹ J. Tanaka, S. Nagakura und M. Kobayashi, *J. Chem. Phys.* **24**, 311 (1956)
- ¹⁰ K. R. Bhaskar, *Indian J. Chem.* **4**, 368 (1966)
- ¹¹ R. C. Cookson und S. H. Dandegaonker, *J. Chem. Soc.* 1651 (1955); C. N. R. Rao, G. K. Goldmann und J. Ramachandran, *J. Indian Inst. Sci.* **43**, 10 (1961); Allgemeine Betrachtung siehe G. Kortüm und G. Dreesen, *Chem. Ber.* **84**, 182 (1951)
- ¹² J. Derkosch und W. Kaltenecker, *Mh. Chem.* **88**, 77 (1957)
- ¹³ Ein Beispiel führen A. Krebs und B. Schrader, *Liebigs Ann.* **709**, 46 (1967) mit der ungewöhnlichen Solventverschiebung in Cyclopropenen an
- ¹⁴ A. Balasubramanian und C. N. R. Rao, *Spektrochim. Acta* **18**, 1337 (1962)
- ¹⁵ L. J. Bellamy und R. L. Williams, *Biochem. J.* **68**, 81 (1958); M. Oki und M. Hirota, *J. Chem. Soc. Japan*, pure Chem. Sect. (Nippon Kagaku Zassi) **81**, 855 (1960); M. Oki und M. Hirota, *Bull. Chem. Soc. Japan* **33**, 119 (1960)
- ¹⁶ J. E. Dubois, A. Bienvenue und Chastrette, *Chem. Commun.* 439 (1968)
- ¹⁷ W. P. Hayes und C. J. Timmons, *Spektrochim. Acta* **24 A**, 323 (1968)
- ¹⁸ H. H. Jaffé und M. Orchin, *Theory and Application of Ultraviolet Spectroscopy*, S. 179. Wiley, New York—London—Sydney (1966). Spezielle Untersuchungen, auch zur Frage der Hyperconjugation in gesättigten Ketonen, siehe bei C. N. R. Rao, G. K. Goldman und C. Lurie, *J. Phys. Chem.* **63**, 1311 (1959); C. N. R. Rao, G. K. Goldman und A. Balasubramanian, *Canad. J. Chem.* **38**, 2508 (1960); C. N. R. Rao, J. Ramachandran und G. K. Goldman, *Tetrahedron Letters* **1** (1960); W. R. Mountcastle, Jr., D. F. Smith und E. L. Grove, *J. Phys. Chem.* **64**, 1342 (1960); J. E. Dubois und A. Bienvenue, *C.R. hebdomadaire Acad. Sci.* **256**, 5351 (1963)
- ¹⁹ G. Oehme, unveröffentlicht
- ²⁰ G. J. Karabatsos und H. Hsi, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 2864 (1965)
- ²¹ M. Hirota, T. Hagiwara und H. Satonaka, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 2439 (1967)
- ²² A. Schellenberger, W. Beer und G. Oehme, *Spektrochim. Acta* **21**, 1345 (1965)
- ²³ M. Ito, K. Inozuka und S. Imanishi, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1317 (1960); E. M. Kosower und G. S. Wu, *Ibid.* **83**, 3142 (1961); J. E. Dubois, E. Goetz und A. Bienvenue, *Spektrochim. Acta* **20**, 1815 (1964); W. P. Hayes und C. J. Timmons, *Ibid.* **21**, 529 (1965); J. E. Dubois und A. Bienvenue, *J. Chim. physique Physico-Chim. biol.* **65**, 1259 (1968); J. E. Dubois und A. Barbi, *J. Chim. phys.* **65**, 376 (1968); A. Bienvenue und J. E. Dubois, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 391 (1969); siehe auch Ref 14
- ²⁴ J. Seidler, Diplomarbeit, Universität Halle 1960
- ²⁵ L. J. Bellamy, *Ultrarotspektrum und chemische Konstitution*, S. 157. Dtsch. vom W. Brügel, Dr. D. Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1966)
- ²⁶ M. Poite und J. Metzger, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2078 (1962)
- ²⁷ C. Neuberg und G. Gorr, *Biochem. Z.* **166**, 442 (1926)
- ²⁸ W. A. Mosher und P. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 2544 (1948)
- ²⁹ Organikum, *Organisch-chem. Grundpraktikum*, S. 385. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1965)
- ³⁰ A. Wohl und L. H. Lips, *Ber. Dtsch. chem. Ges.* **40**, 2312 (1907)
- ³¹ H. v. Pechman, *Ibid.* **21**, 1412 (1888)
- ³² H. v. Pechman, *Ibid.* **22**, 2121 (1889)
- ³³ M. Pestemer, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951)