

IR-Untersuchungen heterocyclischer Verbindungen

III. Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen des Rings und der Methylgruppe einiger methylierter heterocyclischer Fünfringe und deren Benzologen

R. JOECKLE, E. LEMPERLE und R. MECKE

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofergesellschaft Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **22 a**, 755—760 [1967]; eingegangen am 4. Februar 1967)

Messungen der CH-Valenzschwingungen des Rings und der Methylgruppe methylierter heterocyclischer Verbindungen zeigen, daß die Wirkung der Heteroatome auf die Gruppenintensitäten und -frequenzen in der Reihenfolge O, NH, S, Se abnimmt. Aus einem Vergleich der Intensitätswerte von 2-Methyl-, 3-Methyl- und 2,5-Dimethylderivaten mit den unsubstituierten Stammsubstanzen geht hervor, daß der Effekt der Heteroatome auf die ElektronendichteVerteilung in 2- (bzw. 5-) Stellung von CH- und CH_3 -Gruppe wesentlich größer ist als in 3- (bzw. 4-) Position.

Im Rahmen der IR-Intensitätsmessungen heterocyclischer Verbindungen haben wir bereits in früheren Arbeiten die Abhängigkeit der Gesamtintensität I_{CH} der CH-Valenzschwingungen des Rings heterocyclischer Verbindungen vom Heteroatom¹ und Substituenten² untersucht. Für die Substituentenabhängigkeit der CH-Intensität 2-substituierter Thiophenderivate konnte ebenso wie bei den Benzol-³⁻⁶ und Pyridinderivaten⁷ eine empirische Korrelation zwischen I_{CH} und dem TAFTschen Substituentenparameter σ_1 (Induktivanteil der HAMMETT-Konstante) angegeben werden, wenngleich die Empfindlichkeit gegenüber Substituenteneffekten deutlich zurückgegangen ist. In der Reihenfolge S, NH, O nimmt bei einfachen heterocyclischen Fünfringen die Intensität I_{CH} ab, wobei allerdings die Frage offenbleiben mußte, ob dieser Effekt auf die zunehmende Saugwirkung der Heteroatome oder auf die Hybridisierungsänderungen der CH-Orbitale zurückzuführen ist.

In dieser Mitteilung berichten wir über die Intensitätsmessungen der CH-Valenzschwingungen des Rings und der CH_3 -Gruppe einer Reihe von methylierten heterocyclischen Fünfringen. Mit diesen Untersuchungen sollten die bei unsubstituierten heterocyclischen Fünfringen gefundenen Resultate überprüft und gegebenenfalls bestätigt werden. Da

die Methylgruppe nur ein verhältnismäßig schwacher Donator ist, war zu erwarten, daß der Ersatz eines H-Atoms durch eine CH_3 -Gruppe die Elektronenverteilung im Ring nur unwesentlich verändert. Die Valenzschwingungen der CH_3 -Gruppe liegen zudem bekanntlich bei längeren Wellenlängen als die CH-Valenzschwingungen des Rings, so daß durch Messungen der Methyl-Gruppenintensität zusätzlich eine Aussage über die Wirkung der Heteroatome auf eine ganz bestimmte Position im Molekül möglich wird.

Messungen und Meßergebnisse

Die Messungen erfolgten mit dem Beckmann-Gitter-Spektrophotometer IR 9 in Tetrachlorkohlenstofflösung. Die Konzentration lag zwischen $1 \cdot 10^{-6}$ und $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/cm³; die Schichtdicke betrug 0,5 bis 5,0 cm.

Die im Bereich von $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$ liegenden Absorptionsbanden sind folgendermaßen zuzuordnen:

$3150 - 3050 \text{ cm}^{-1}$; im Fünfring ¹	}	lokalierte CH-Valenz- schwin- gungen.
$3100 - 3000 \text{ cm}^{-1}$; im Sechsring ^{1,5}		
$3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$; in der Methylgruppe ⁵⁻⁹		

¹ R. JOECKLE, E. LEMPERLE u. R. MECKE, Z. Naturforsch. **22 a**, 395 [1967].

² R. JOECKLE, E. LEMPERLE u. R. MECKE, Z. Naturforsch. **22 a**, 403 [1967].

³ E. D. SCHMID u. J. BELLANATO, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **65**, 362 [1961].

⁴ E. D. SCHMID u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1621 [1966].

⁵ E. D. SCHMID, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **67**, 39 [1963].

⁶ E. D. SCHMID u. V. HOFFMANN, Spectrochim. Acta **22**, 1633 [1966].

⁷ E. D. SCHMID u. R. JOECKLE, Spectrochim. Acta **22**, 1645 [1966].

⁸ S. A. FRANCIS, J. Chem. Phys. **18**, 861 [1950].

⁹ M. T. FOREL, Thèses, Bordeaux 1962.



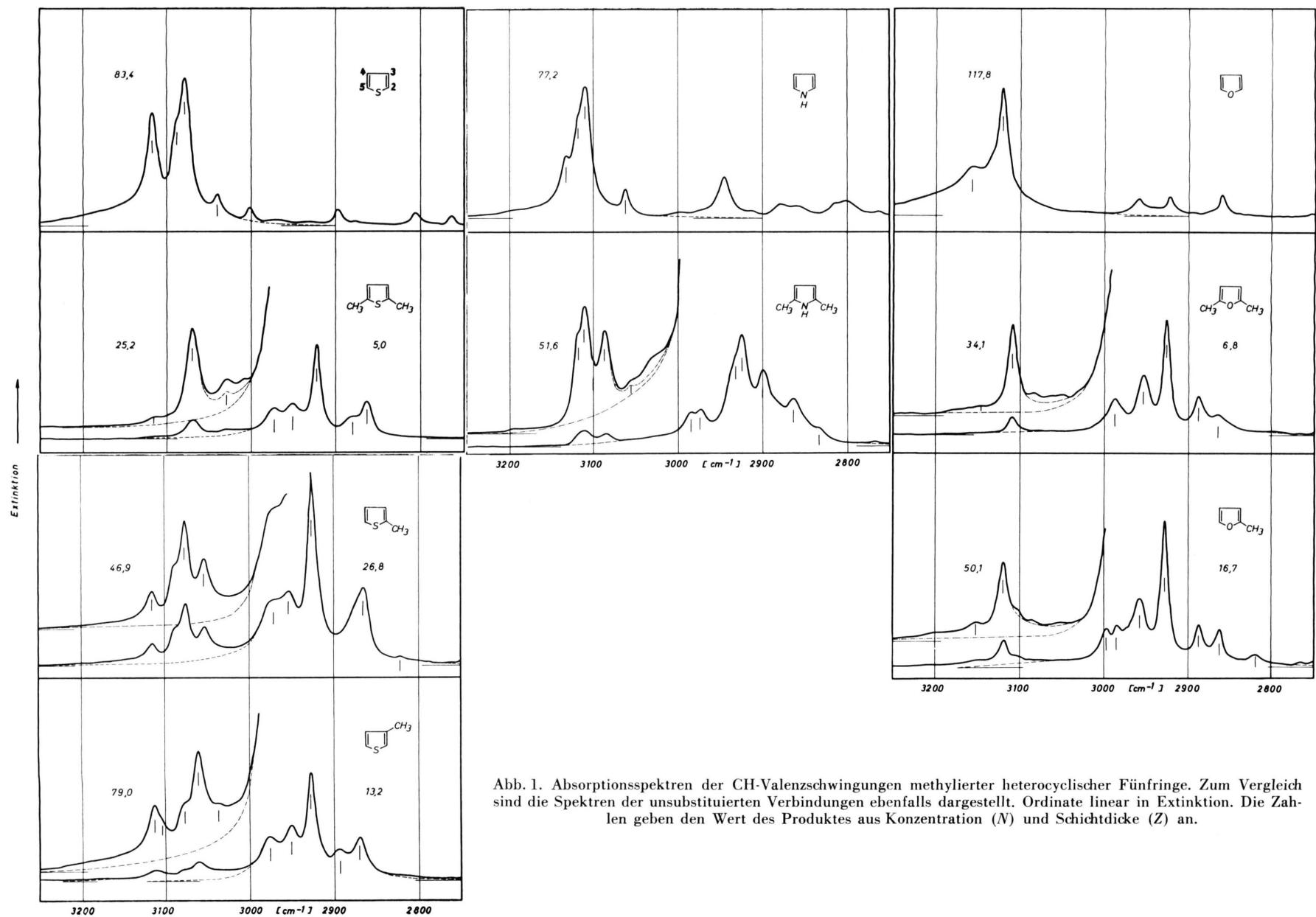


Abb. 1. Absorptionsspektren der CH-Valenzschwingungen methylierter heterocyclischer Fünfringe. Zum Vergleich sind die Spektren der unsubstituierten Verbindungen ebenfalls dargestellt. Ordinate linear in Extinktion. Die Zahlen geben den Wert des Produktes aus Konzentration (N) und Schichtdicke (Z) an.

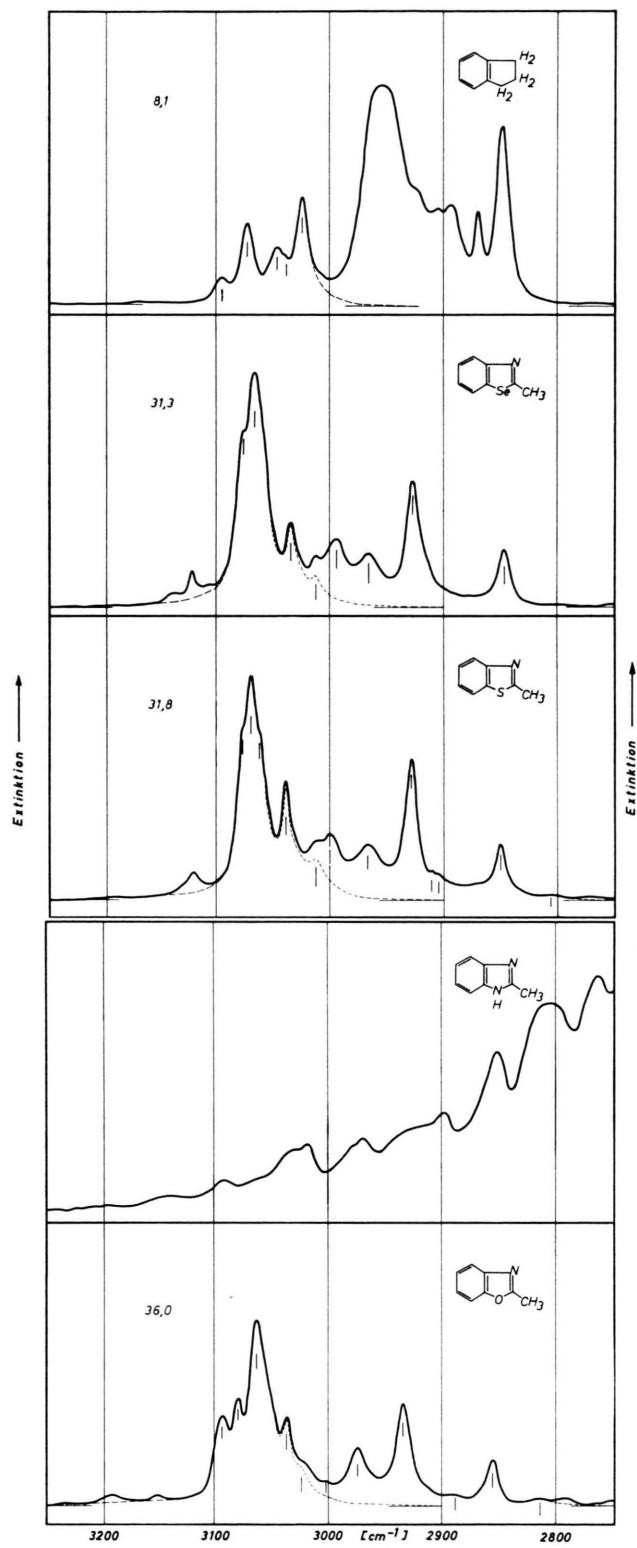


Abb. 2. Absorptionsspektren der CH-Valenzschwingungen von Indan und einigen 2-Methyl-benzazolen. Erklärung wie in Abb. 1.

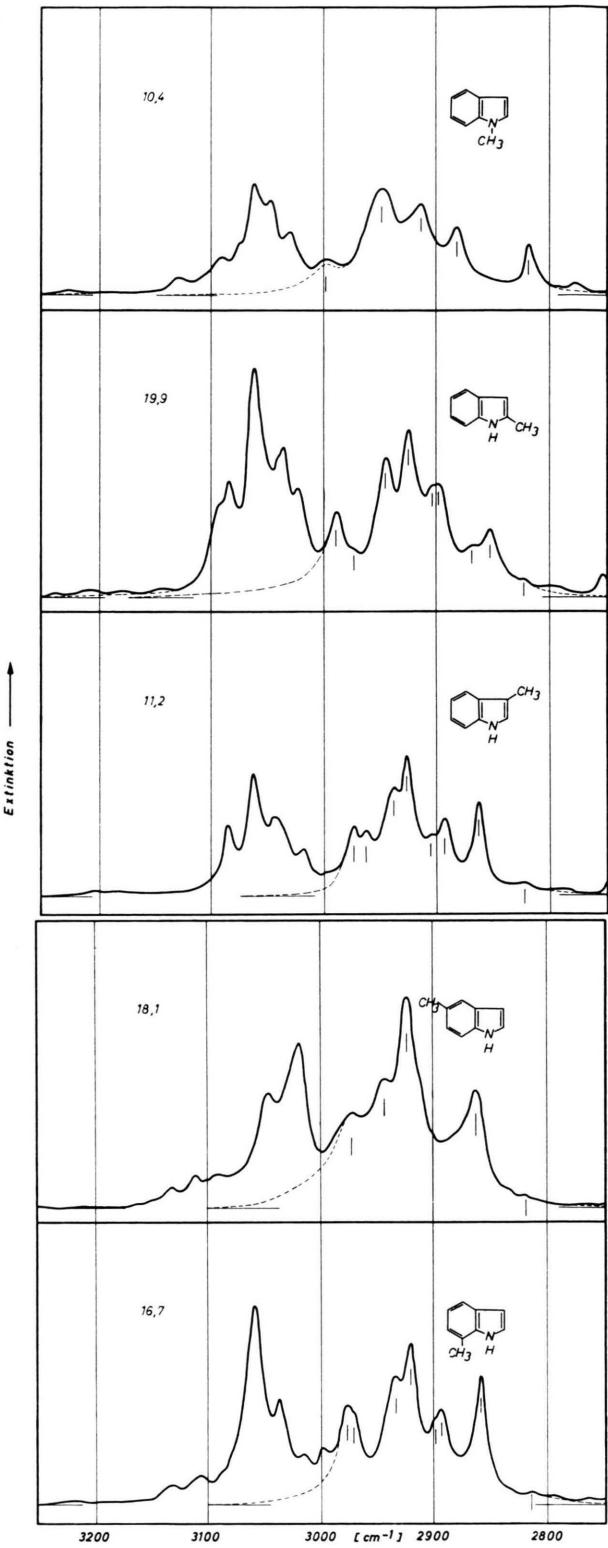


Abb. 3. Absorptionsspektren der CH-Valenzschwingungen einiger Methylindole. Erklärung wie in Abb. 1.

Da die Zahl der in den Erwartungsbereich der alipathischen CH-Schwingungen fallen Absorptionsbanden bei den einzelnen Verbindungen verschieden ist, haben wir die bei allen Substanzen gemeinsam auftretenden Banden mit großen Buchstaben markiert. Wir ordnen in Übereinstimmung mit den an Toluol, Xylol und deren Halogenderivaten gewonnenen Erfahrungen¹⁰ die Banden bei ca. 2860 cm⁻¹

der symmetrischen und bei ca. 2925 cm⁻¹ der asymmetrischen CH-Valenzschwingung der Methylgruppe zu. Diese Zuordnung wird weiterhin durch die Spektren von Picolin und dessen Halogenderivaten gestützt^{7, 11}.

Die Extinktionskurven der methylierten Fünfringe sind in Abb. 1, die der Benzologen in Abb. 2 und die der Methyl-indole in Abb. 3 dargestellt¹². Aus

Lfd. Nr.	Verbindung	CH-Schwingungen des Rings				CH-Schwingungen der Methylgruppe				
		ν_{CH} cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ cm ⁻¹	$\epsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ cm ² /Mol (log _e)	I^*_{CH} cm ³ /Mol (log _e)	ν_{CH} cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ cm ⁻¹	$\epsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ cm ² /Mol (log _e)	$\sum \epsilon_i$	I^*_{CH} cm ³ /Mol (log _e)
a	Thiophen (Abb. 1, Spalte 1)	(3039)	3089	4	0,12 ₅					
		3078		19						
		3087 sh		14						
		3117		15						
1	2,5-Dimethyl- thiophen	(3028)	3062	16	0,13 ₁	2862 A	2919	81	435	1,27 ₃
		3069		44		2878 sh		49		
		3085 sh		11		2921 B		208		
		3115		4		2950 C		78		
2	2-Methyl- thiophen	(3053)	3078	15	0,12 ₅	2972 D		68		
		3076		24		2863 A		32		
		3086 sh		14		2926 B		79		
		3115		8		2953 C		30		
3	3-Methyl- thiophen	(3037) sh	3073	5	0,09 ₃	2971 D		27		
		3061		17		2868 A	2926	36	210	0,64 ₃
		3077 sh		10		2892 sh		27		
		(3104) sh		8		2927 B		90		
b	Pyrrol (Abb. 1, Spalte 2)	3113		9		2950 C		47		
		(3062)		4	0,08 ₆	2976 D		37		
		3110		19						
		3118 sh		14						
4	2,5-Dimethyl- pyrrol	3132		9						
		(3056)	3100	10	0,10 ₄	2833	2920	32	390	1,84 ₁
		3088		22		2863 A		80		
		(3101) sh		15		2900		129		
5	2,5-Dimethyl- furan	3109		27		2925 B		189		
		3119		22		2932 sh		154		
						2974 C		63		
						2985 D		58		
c	Furan (Abb. 1, Spalte 3)	3122	3133	12	0,07 ₁					
		3158		5						
5	2,5-Dimethyl- furan	3108	3111	30	0,07 ₈	2863 A	2928	33	376	1,17 ₅
		3145		3		2886		63		
						2923 B		187		
						2951 C		97		
6	2-Methyl- furan	3120	3127	17	0,06 ₄	2986 D		59		
		3155		4		(2814)	2933	8	191	0,60 ₅
						2858 A		24		
						2883		27		
* I_{CH} = Gesamtintensität. — Die in Klammer gesetzten Wellenzahlen konnten nicht eindeutig CH-Valenzschwingungen zugeordnet werden. Diese Tatsache blieb bei der Integration jedoch unberücksichtigt ¹⁷ .										

Tab. 1. Absorptionsdaten der aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen einiger methylierter heterocyclischer Fünfringe.

¹⁰ V. HOFFMANN, private Mitteilung.

¹¹ R. JOECKLE, E. D. SCHMID U. R. MECKE, Z. Naturforschg. 21 a, 1906 [1966].

¹² Die Abtrennung erfolgte im allgemeinen möglichst symmetrisch zum intensiveren Bandenkomplex.

lfd. Nr.	Verbindung	CH-Schwingungen des Rings				CH-Schwingungen der Methylgruppe			
		ν_{CH} cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ cm ⁻¹	$\epsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ cm ² /Mol (log _e)	I_{CH} cm ³ /Mol (log _e)	ν_{CH} cm ⁻¹	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ cm ⁻¹	$\epsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ cm ² /Mol (log _e)	$\sum \epsilon_i$ I_{CH} cm ³ /Mol (log _e)
a	Indan (Abb. 2)	3024 3038 sh 3046 3072 3094	3048	109 49 58 82 28	0,451				
1	2-Methyl-benzo-selenazol	3012 3034 3066 3076	3061	8 22 61 46	0,267	2844 A 2925 B 2965 C 2993 D	2930	15 33 14 15	77 0,214
2	2-Methyl-benzo-thiazol	3012 3039 3062 3070 3077	3062	10 30 43 57 44	0,253	(2804)* 2848 A (2903) (2909) 2927 B 2965 C 3000 D	2926	1 14 6 7 36 14 12	76 0,211
3	2-Methyl-benz-imidazol**	—	—	—	—	—	—	—	—
4	2-Methyl-benz-oxazol	(3002) 3023 sh 3037 3063 3079 3093	3064	4 10 20 42 24 20	0,229	(2812) 2855 A (2887) 2932 B 2973 C 3002 D	2933	2 10 3 23 13 4	50 0,141

* Siehe Fußnote zu Tab. 1.

** Das Spektrum von 2-Methyl-benzimidazol konnte nicht quantitativ ausgewertet werden, da sich NH...N-Brücken bilden; außerdem löst sich die Substanz sehr schlecht in Tetrachlorkohlenstoff.

Tab. 2. Absorptionsdaten der aromatischen und aliphatischen CH-Valenzschwingungen einiger 2-Methyl-benzazole.

den Spektren haben wir die in den Tabellen 1 – 3 zusammengefaßten Absorptionsdaten entnommen. Eine ausführliche Fehlerbetrachtung wurde bereits früher gegeben^{5, 7, 13}.

Diskussion

Die Intensitäten der CH-Valenzschwingungen des Rings (I_{CH}) nehmen bei den methylierten heterocyclischen Fünfringen in der Reihenfolge S, NH, O, bei den 2-Methyl-benzazolen in der Reihenfolge Se, S, O ab; der Bandenschwerpunkt verschiebt sich dabei zu höheren Wellenzahlen.

Eine derartige Abhängigkeit vom Heteroatom scheint für die integralen Intensitätswerte der Valenzschwingungen der Methylgruppe (I_{CH_3}) zunächst nicht zu bestehen. Betrachtet man jedoch die Summe

¹³ E. D. SCHMID, F. LANGENBUCHER u. H. W. WILSON, Spectrochim. Acta **19**, 835 [1963].

¹⁴ Da die Größe $\sum_{i=A}^D \epsilon_i$ als grobes Maß für die Intensität der Methylgruppe angesehen werden kann, haben wir von

der Maximalextinktionskoeffizienten $\sum_{i=A}^D \epsilon_i^{14}$ derjenigen Banden, die bei allen Verbindungen gemeinsam auftreten, so findet man den geschilderten Zusammenhang. Für 2-Methyl-furan und 2-Methyl-thiophen gilt dies nur für die ϵ_A -Werte.

Diese Ergebnisse stimmen mit dem an unsubstituierten Heterocyclen gefundenen Sachverhalt überein und lassen sich in gleicher Weise interpretieren¹.

Da Änderungen der CH-Intensitäten in erster Linie von Momentänderungen in den einzelnen CH-Bindungen abhängen^{15, 16} und die Polarität in der Methylgruppe $C^+ - H^-$ ist, bedeutet die Abnahme der Intensität, daß in der angegebenen Reihenfolge ein Moment der entgegengesetzten Polarität in den CH-Bindungen induziert wird. Als Ursache dafür können sowohl die unterschiedliche Elektronen-Saugwirkung

einer zwangsläufig fehlerbehafteten Abtrennung der überzähligen Banden bei der Ermittlung von I_{CH_3} abgesehen.

¹⁵ E. D. SCHMID, V. HOFFMANN, R. JOECKLE u. F. LANGENBUCHER, Spectrochim. Acta **22**, 1615 [1966].

¹⁶ E. D. SCHMID, Spectrochim. Acta **22**, 1659 [1966].

lfd. Nr.	Verbindung	ν_{CH} (cm $^{-1}$)	$\bar{\nu}_{\text{CH}}$ (cm $^{-1}$)	$\epsilon_{\text{CH}} \cdot 10^{-3}$ (cm $^2/\text{Mol}$) (log $_e$)	I_{CH} (cm $^3/\text{Mol}$) (log $_e$)
1	1-Methyl-indol (Abb. 3)	2817	2912	40	0,98 ₉
		2882		53	
		2912		74	
		2947		83	
		2998		28	
2	2-Methyl-indol	(2820 sh)*	2918	7	0,71 ₁
		2849		28	
		2865 sh		21	
		2896		46	
		2901 sh		45	
		2923		68	
		2943		57	
		2972 sh		14	
3	3-Methyl-indol	(2819)	2921	9	0,87 ₉
		2870		67	
		2891		56	
		2903 sh		44	
		2925		101	
		2936		78	
		2962		47	
		2973		50	
4	5-Methyl-indol	(2815)	2921	5	0,90 ₇
		2859		52	
		2920		94	
		2941		57	
		2971		42	
5	7-Methyl-indol	(2812)	2919	6	0,80 ₆
		2857		63	
		2893		47	
		2898 sh		43	
		2919		79	
		2933		62	
		2971 sh		45	
		2977		48	

* Siehe Fußnote zu Tab. 1.

Tab. 3. Absorptionsdaten der aliphatischen CH-Valenzschwingungen einiger methylierter Indole.

der einzelnen Heteroatome als auch die Hybridisierungsänderungen an den einzelnen C-Atomen, worauf die kurzwellige Verschiebung von $\bar{\nu}$ hindeutet, in Frage kommen.

Die Wirkung des Heteroatoms auf die Elektronendichteverteilung der beiden „ortho“ (2,5)-ständigen CH-Bindungen ist erheblich größer als auf die der beiden „meta“ (3,4)-ständigen. Dafür sprechen neben den I_{CH_3} -Werten die I_{CH} -Werte der 2-Methyl-, 3-Methyl- und 2,5-Dimethyl-derivate verglichen mit den I_{CH} -Werten der unsubstituierten Verbindungen. Die Tatsache, daß die Intensitätswerte der 2,5-disubstituierten Derivate innerhalb der Fehlergrenze mit

denen der Stammverbindungen übereinstimmen, bedeutet, daß bei diesen Fünfringen die CH-Bindungsintensität^{4,17} in 2- bzw. 5-Stellung nahezu Null ist, während sie in 3- bzw. 4-Stellung einen Wert zwischen 0,03 und 0,07 cm $^3/\text{Mol}$ haben sollte, im Gegensatz zur CH-Bindungsintensität von Benzol mit 0,1 cm $^3/\text{Mol}$ ¹¹. Genaue quantitative Bestimmungen an entsprechend deuterierten Substanzen sind in Vorbereitung.

Die Intensität der Methylgruppe bei den uns zugänglichen Methylindolen ist erwartungsgemäß in 2- und 7-Stellung am kleinsten, während der I_{CH_3} -Wert von 1-Methyl-indol auffallend hoch liegt.

Fräulein H. WÄNGLER danken wir für die Mithilfe bei der Durchführung dieser Arbeit.

¹⁷ F. LANGENBUCHER u. R. MECKE, Spectrochim. Acta **21**, 1287 [1965].