

Infrarotspektroskopische Untersuchungen von phenylsubstituierten Dialkyläthern

R. RIEMSCHNEIDER

Zentralinstitut für Biochemie und Biophysik der Freien Universität Berlin,
1 Berlin 33 (Dahlem)

und

D. GROß

Bundesanstalt für Materialprüfung (BAM), 1 Berlin 45

(Received 27 April 1972)

Abstract—Non-planar hydrogen bending vibrations and ring deformation vibrations are influenced by the distance between phenyl groups and the ether group. Steric hindrance of aromatic rings by branching alkyl groups is the reason for absorptions similar to those of vicinal trisubstituted aromatic molecules. A $\delta(\text{CCO})$ -band near 630 cm^{-1} is significant for α -substituted benzylethers.

WÄHREND die Infrarot-Spektren der Alkohole hinsichtlich elektromerer und sterischer Effekte sowie der Einwirkung der Molekülmasse untersucht worden sind [1], haben die Äther bisher weniger Beachtung gefunden. Unsere Aufmerksamkeit wandten wir den Benzyläthern zu, deren Äthergruppe noch unter dem Einfluß des Phenylrestes stehen sollte.

Die Frequenz der Valenzschwingung [$\nu(\text{COC})$] unverzweigter aliphatischer Dialkyläther hat ihre obere Grenze bei 1190 cm^{-1} , die mit steigender Masse auf 1114 cm^{-1} absinkt. In verzweigten Äthern hat nur die α -Verzweigung größere Bedeutung, die zu einer Ätherabsorption im Bereich von 1095 cm^{-1} führt [2, 3]. Die Deformationsschwingung der Äthergruppe [$\delta(\text{COC})$] tritt im fernerem Infrarot für aliphatische unverzweigte Verbindungen zwischen 520 und 480 cm^{-1} und für α -verzweigte Äther zwischen 460 und 430 cm^{-1} auf, deren Zuordnung allerdings unsicher ist [4].

Von Schwingungen des Benzolrings interessieren die nicht-ebenen Deformationsschwingungen der CH-Bindung [$\gamma(\text{CH})$] im Bereich 760 – 720 cm^{-1} , die ebenen [$\alpha(\text{CCC})$] und nicht-ebenen Ringschwingungen [$\phi(\text{CC})$] bei 560 – 420 cm^{-1} . Die Lage dieser Schwingungen ist von der Art des Substituenten abhängig, was besonders für die nicht-ebenen Schwingungen gilt.

EXPERIMENTELLES

Die Alkohole wurden durch Reaktion mit einer Natrium-Suspension in Dioxan zu Alkoholaten umgesetzt und daraus die Äther durch mehrstündiges Kochen mit den längerkettigen Alkylbromiden dargestellt. Die Reinigung erfolgte durch fraktionierte Destillation über metallischem Natrium. Die verzweigten Alkohole

[1] H. H. ZEISS und M. TSUTSUI, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 897 (1953).

[2] N. B. COLTHUP, L. H. WIBERLEY, L. H. DALY und ST. E. WIBERLEY, *Introduction to Infra-red and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York-London (1964).

[3] R. RIEMSCHNEIDER und D. GROß, unveröffentlicht.

[4] F. F. BENTLEY, L. D. SMITHSON und A. L. ROZEK, *Infrared Spectra and Characteristic Frequencies 700–300 cm^{-1}* , Interscience, New York-London-Sydney (1968).

wurden aus den entsprechenden Alkylbromiden durch Grignard-Reaktion mit Benzaldehyd gewonnen. Die Reinheit der Verbindungen wurde gaschromatographisch und durch Elementaranalyse bestätigt.

Die Infrarotspektren wurden mit Hilfe eines Gitterspektralphotometers, Bodenseewerk Perkin-Elmer Modell 521 mit Trockenluftspülung, mit einer Registriergeschwindigkeit von 200 cm⁻¹/min aufgezeichnet. Die Proben wurden in Küvetten mit einer Schichtdicke von 0,05 mm durchstrahlt. Die Eichung erfolgte anhand von atmosphärischen Banden und Polystyrol. Die gewonnenen Daten sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 1. Frequenz diskutierter IR-Banden

Nr.	Äther	$\nu(\text{COC})$	Bandenlagen in cm ⁻¹ im Bereich von				
			$\gamma(\text{CH})$	$\alpha(\text{CCC})$	$\delta(\text{CCC})$	$\phi(\text{CC})$	$\delta(\text{COC})$
I	Benzyl-dodecyl-	1103	730	611			460
II	2-Phenyläthyl- undecyl-	1112	745	619	593,576		495
III	3-Phenylpropyl- decyl	1114	741	618	597,572		488
IV	5-Phenylamyl- octyl-	1114	742	618	—		—
V	Benzyl-(α -pentyl)- heptyl-	1094	730	612			459
VI	α -Äthylbenzyl- decyl-	1100	751	631,614		525	462
VII	α -Butylbenzyl- oeytl-	1098	756	630,614	575	542	463
VIII	α -Hexylbenzyl- hexyl-	1094	757	630,614	574	542	
IX	α -Isopropyl- benzyl-hexyl	1097	754	639,619		523	460
X	α -sek.-Butyl- benzyl-octyl-	1096	753	637,619	572	539	460
XI	α -Cyclohexyl- benzyl-hexyl-	1098	757	636,617	599,508	548	458

ERGEBNISSE

Die untersuchten ω -Phenyldialkyläther (II, III, IV) verhalten sich wie ein Gemisch aus aliphatischen Äthern und Alkylbenzolen. Die ν (COC)-Bande liegt bei 1114 cm⁻¹ und die γ (CH)-Bande bei 745 cm⁻¹. Im fernerem Infrarot sind die Spektren von denen der Alkylbenzole bei nur geringen Abweichungen praktisch nicht zu unterscheiden.

Bei Spektren unverzweigter Benzylalkyläther der Literatur [4] und eigenen Spektren (Benzylbutyläther, I) sind charakteristische Banden beobachtet worden. Sämtliche Äther haben eine starke Absorption bei 1100 cm⁻¹, deutlich niederfrequenter als die Ätherschwingung der ω -Phenyldialkyläther. Die Frequenz der γ (CH)-Banden liegt bei 730 cm⁻¹, vergleichbar mit der von Toluol und Benzylalkohol. Im fernerem Infrarot befinden sich intensive Absorptionen bei 610 cm⁻¹ und 460 cm⁻¹, die in erster Näherung den α (CCC)- und ϕ (CC)-Schwingungen zugeordnet werden könnten.

Die Spektren von verzweigten Benzyläthern mit α -substituierter Alkylkette unterscheiden sich von denen der Benzyläther nur in der Lage der ν (COC)-Schwingung, die bei 1095 cm⁻¹ auftritt und mit der Bandenlage aliphatischer α -verzweigter Äther übereinstimmt. Bei α -Verzweigungen zwischen Äthergruppe und

Ring wird diese Frequenz ebenfalls festgestellt, jedoch treten in den Spektren einige Besonderheiten auf. Die Absorptionen der $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen erscheinen bei etwa 755 cm^{-1} . Diese Frequenz liegt etwa 25 cm^{-1} über derjenigen unverzweigter Benzyläther und entspricht etwa derjenigen von Acetophenon (761 cm^{-1}) und von Propylphenyläther. Außerhalb des NaCl-Bereichs ist eine mittelstarke Bande bei $640\text{--}630\text{ cm}^{-1}$ auffällig, während eine schwache, der ebenen Ringschwingung zuzuschreibende Absorption bei 614 cm^{-1} sichtbar wird. Im Gebiet der Äther- und der nicht-ebenen Ringdeformationsschwingung macht sich eine Bande bei etwa 525 cm^{-1} bemerkbar, sofern es sich um kurzkettinge Verzweigungen handelt (VI, IX). Mit steigender Kettenlänge spaltet sich diese Bande in Absorptionen bei etwa 575 und etwa 540 cm^{-1} auf. In nahezu allen Verbindungen wurde eine schwache Bande bei etwa 460 cm^{-1} beobachtet.

DISKUSSION

Die $\nu(\text{COC})$ -Schwingungen machen sich in Alkoxybenzolen einmal durch eine zwischen 1310 und 1210 cm^{-1} liegende Absorption und zum anderen durch eine bei 1050 bis 1010 cm^{-1} befindliche Bande bemerkbar, wobei die letztere der $(\text{CH}_2\text{-O})$ -Gruppe zugeschrieben wird [2]. Mit Abschwächung der elektromeren Wechselwirkung nimmt diese Frequenz zu und rückt bei völliger Abwesenheit dieses Effekts auf die Bandenlage der Dialkyläther (1115 cm^{-1}). Daraus kann gefolgert werden, daß eine Wechselwirkung bei ω -Phenylalkyläthern nicht auftritt, sofern mehr als zwei (CH_2) -Gruppen sich zwischen Äthergruppe und Benzolring befinden. Die Wechselwirkung in der Benzylgruppe wird durch eine Frequenzerniedrigung um 15 cm^{-1} erkennbar. Bei Vorliegen einer α -Verzweigung wäre zunächst zu erwarten, daß deren frequenzerniedrigende Wirkung sich zu derjenigen des Phenylrestes addieren würde. Tatsächlich liegt die $\nu(\text{COC})$ -Bande unabhängig von der Lage der α -Verzweigung bei etwa 1097 cm^{-1} , indem der Verzweigungseffekt die bei Benzyläthern auftretende spektroskopische Wechselwirkung überspielt. Dieses Verhalten liegt auch in der Alkoholreihe vor und wird durch die starke Kopplung von $\nu(\text{COC})$ - und $\nu(\text{CC})$ -Schwingungen erklärbar.

Die nicht-ebenen $\gamma(\text{CH})$ -Schwingungen werden durch die Substituenten beeinflusst, wobei die Regel gilt, daß die Frequenz der Absorptionsbande mit wachsendem (-M)-Effekt des Substituenten wächst [5]. Die Abwesenheit einer Wechselwirkung zwischen Äthergruppe und Phenylrest in den ω -Phenylalkyläthern läßt sich auch hier nachweisen, da deren $\gamma(\text{-CH})$ -Banden die gleiche Lage wie die Alkylbenzole haben. Ferner ist verständlich, daß die unverzweigten Benzyläther bei geringeren Wellenzahlen als die Alkylbenzole im Bereich des Benzylalkohols absorbieren. Auffällig ist die Erhöhung der Frequenz bei α -Verzweigung um 25 auf 755 cm^{-1} . Diese Bandenlage kann nicht mit einem mesomeren Effekt erklärt werden. Bezeichnenderweise wird eine ähnliche Frequenzerhöhung bei α -substituierten Alkylbenzolen beobachtet, bei denen die Lage der $\gamma(\text{CH})$ -Banden von 745 auf 765 cm^{-1} ansteigt [6]. Die Ursache kann in einem sterischen Effekt gesehen werden. Die ortho-ständigen Wasserstoffatome werden durch die verzweigenden Reste in ihrer Bewegung beeinträchtigt, so daß eine Bandenlage resultiert, die sich der

[5] R. KROSS, V. A. FASSEL und M. MARGOSHES, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1332 (1956).

[6] R. A. H. COLE und A. J. MICHELL, *Spectrochim. Acta* **20**, 739 (1964).

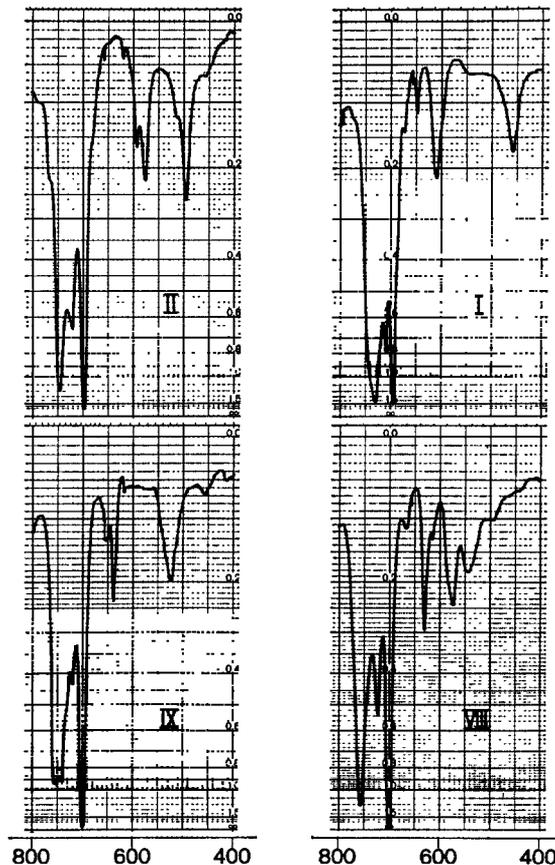


Abb. 1. Infrarotspektren im Bereich von 800 bis 400 cm^{-1} von Äthern: 2-Phenyl-äthyl-undecyl-(II), Benzyl-dodecyl-(I), α -Isopropyl-benzyl-nonyl-(IX) und α -Hexyl-benzyl-hexyläther-(VIII).

trisubstituierter Benzole annähert. In fast allen Spektren tritt eine Schulter oder Bande bei etwa 740 cm^{-1} auf. Dies läßt wie bei den Alkylbenzolen [7] auf die Anwesenheit von Konformeren schließen.

Schwingungen im 600 cm^{-1} -Bereich können in erster Linie von einer ebenen Ringdeformation herrühren, die Anlaß zu einer lagekonstanten Bande bei 615 cm^{-1} gibt. Diese tritt mit recht geringer Intensität auf und ist von der Art des Substituenten unabhängig. Erwartungsgemäß ist sie bei Alkylbenzolen und ω -Phenyldialkyläthern in gleicher Weise erkennbar. Ihre auffällige Intensität bei gradkettigen Benzylalkyläthern läßt den Verdacht aufkommen, daß sich in diesem Fall zwei Banden überlagern. Bei Verbindungen, die in α -Stellung zwischen Ring und Äthergruppe verzweigt sind (VI–XI), werden zwei Banden registriert, während eine Verzweigung in der Alkylette (V) das spektrale Bild der Benzylalkyläther erhält. Daher beruht die stärkere Absorption auf einer Schwingung, die mit der

[7] C. LA LAU, *J. Phys. Radium* **15**, 623 (1954).

besonderen Stellung der Verzweigung eng verknüpft ist und der $\delta(\text{CCO})$ -Schwingung zugeordnet werden kann, ähnlich der $\delta(\text{CCO})$ -Bande von Benzaldehyden, die in diesen Bereich fällt.

Die nicht-ebenen Ringdeformationsschwingungen sind im Bereich von $560\text{--}420\text{ cm}^{-1}$ zu erwarten. Unverzweigte Alkylbenzole mit längerer Kette rufen Banden bei etwa 500 cm^{-1} hervor. Diese werden bei den ω -Phenyldialkyläthern an gleicher Stelle beobachtet. Bemerkenswerterweise absorbieren die unverzweigten Benzyläther bei etwa 460 cm^{-1} im niederfrequenten Teil des für Substitution mit gesättigten Aliphaten angegebenen Erwartungsbereichs. Diese Bande reagiert nur auf eine α -Verzweigung zwischen Ring- und Äthergruppe, so daß das spektrale Bild für solche Verbindungen erhalten bleibt, die in der Alkylkette verzweigt sind (V). Die ringnahen α -Verzweigungen (VI–XI) bewirken ähnlich wie die der entsprechenden Alkylbenzole [8] einen Frequenzanstieg der Absorption, der umso größer wird, je größer die Masse der verzweigenden Kette ist. Ein Grenzwert wird bei α -Hexylbenzyl-Verbindungen (VIII, XI) etwa erreicht (548 cm^{-1}) und fällt in den Anfang des Bereichs, der vicinal trisubstituierten Verbindungen zugeschrieben wird ($570\text{--}535\text{ cm}^{-1}$).

Die Deformationsschwingung der Äthergruppe liefert eine nur sehr schwache Bande, so daß z.B. die Spektren der ω -Phenyldialkyläther denen der Alkylbenzole gleichen. Allerdings ist bei den verzweigten Äthern eine Absorption bei etwa 460 cm^{-1} zu erkennen. Diese Bandenlage steht im Einklang mit der Zuordnung der Ätherschwingung und wird in den gradkettigen Benzyläthern durch die Ringschwingung maskiert.

Deformationsschwingungen der Alkylsubstituenten werden in Alkylbenzolen oberhalb 540 cm^{-1} beobachtet. Ein Vergleich mit den Alkylbenzolen und Benzyläthern läßt erkennen, daß diese Schwingung das mit dem Ring verknüpfte C-Atom einschließt. Im Fall der *Cyclohexyl*-Seitenkette (XI) treten zwei Banden ($599, 508\text{ cm}^{-1}$) auf, die beide dem *Cyclohexanring* zugeschrieben werden können.

[8] F. F. BENTLEY und E. F. WOLFARTH, *Spectrochim. Acta* **15**, 165 (1959).