



**Krystyna Kamińska-Trela**

**BADANIA WIDM OSCYLACYJNYCH NIEKTÓRYCH  
 $\alpha, \beta$ -NIENASYCONYCH ZWIĄZKÓW KARBONYLOWYCH**

A-21-6

K-c-123

**P r a c a d o k t o r s k a  
wykonana pod kierownictwem  
Doc.dr Janusza Dąbrowskiego  
w Instytucie Chemii Organicznej  
POLSKIEJ AKADEMII NAUK**

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

**O-B.11/1967**

**Warszawa  
1967**





B. Aug 11/1967

**Promotorowi**

**Panu Docentowi dr Januszowi Dąbrowskiemu składa  
serdeczne podziękowanie za opiekę, cenne wska -  
zówki i pomoc podczas wykonywania pracy**

**Autor**

# S P I S T R E Ś C I

	s.
I. WPROWADZENIE . . . . .	1
II. OMÓWIENIE DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ . . . . .	6
III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	
Omówienie metod otrzymywania substancji przeznaczonych do badań . . . . .	14
Syntesy . . . . .	17
Oczyszczanie rozpuszczalników . . . . .	25
Pomiary widm w podczerwieni . . . . .	25
Pomiary widm Ramana . . . . .	27
Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego . . . . .	27
Pomiary ciężara cząsteczkowego . . . . .	28
IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW I Dyskusja	
A. ENAMINOKETONY i ENAMINOALDEHYDY	
Ustalenie konfiguracji i konformacji badanych związków . . . . .	29
Wpływ rozpuszczalników . . . . .	52
B. $\beta$ -CHLOROWCOWINYLOKETONY	
$\beta$ -Chlorowinyloketony . . . . .	60
$\beta$ -Bromo-, $\beta$ -jodowinyloketony $\beta$ -chloro- $\alpha$ , $\beta$ -dwucentrowinyloketony . . . . .	74
V. PODSUMOWANIE . . . . .	85
LITERATURA . . . . .	88
KATALOG WIDM ( Rysunki od 21 do 58) . . . . .	94

## I. WPROWADZENIE

W badaniach dotyczących budowy cząsteczek ogromne usługi oddają metody spektroskopowe: spektroskopia w podczerwieni, nadfiolecie, ramanowska i magnetyczny rezonans jądrowy. Do interpretacji otrzymywanych widm wykorzystuje się z reguły tablice korelacyjne, zestawione na podstawie danych otrzymanych dla najprostszycch związków, których budowa jest już ustalona innymi metodami i nie budzi wątpliwości. Często też w czasie rozwiązywania zagadnień dotyczących związków o złożonej budowie zachodzi konieczność otrzymywania widm prostych substancji modelowych, których skład i budowę można dokładnie ustalić na drodze chemicznej.

Takimi właśnie pomocniczymi modelami przy rozwiązywaniu problemów tautomerii w  $\beta$ -aminowinyloketonach <sup>1)</sup> za pomocą widm w podczerwieni miały być  $\alpha, \beta$ -nienasycone ketony zawierające w położeniu  $\beta$  III-rz. grupę aminową. Widma w podczerwieni tych związków w najbardziej charakterystycznym zakresie drgań wiązań podwójnych ( $1500 \div 1800 \text{ cm}^{-1}$ ) powinny być szczególnie proste, ponieważ nie komplikują go - ze względu na brak atomów wodoru przy atomie azotu, występujące w tym samym obszarze widmowym - drgania deformacyjne, <sup>N-H</sup> to jest  $\sigma(\text{N-H})$ , ponadto zaś dla tej samej przyczyny związki

te, w przeciwieństwie do enaminketonów z I-rz. i II-rz. grupą aminową<sup>1,2)</sup>, nie mogą ulegać prototropowej przemianie cis - trans.

Okazało się jednak, że w widmach wielu enaminketonów z III-rz. grupą aminową, w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  obok spodziewanych dwóch pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grupy C=O oraz tego samego typu drganiom C=C występuje trzecie dodatkowe pasmo. Jak wiadomo, występowanie dodatkowych pasm w widmach związków tego typu mogą powodować następujące zjawiska :

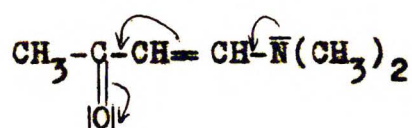
- 1) izomeria cis - trans
- 2) izomeria obrotowa
- 3) rezonans Fermiego
- 4) efekty asocjacyjne
- 5) "gorące przejście" (hot transition).

Ze względu na podstawowe znaczenie widm związków karbonylowych w spektroskopii związków organicznych celowe było wyjaśnienie, które z wymienionych zjawisk jest przyczyną występowania dodatkowego pasma oraz ustalenie dokładnej budowy przestrzennej badanych związków.

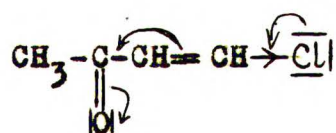
Podobne do wyżej opisanych anomalie, polegające na występowaniu dodatkowych pasm w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$ , wykazują również widma  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonów, zawierających w położeniu  $\beta$  chlorowiec.

Niezależnie od celowości wyjaśnienia i w tym przypadku, które z pięciu, wymienionych przy omawianiu enaminketonów, zjawisk powoduje pojawienie się dodatkowych pasm w widmach  $\beta$ -chlorowcowinyloketonów - interesujące wydawało się również porównanie widm obydwu tych grup związków w zakresie drgań wiązań podwójnych z punktu widzenia wpływu podstawni -

ków na układ sprzężonych wiązań  $O=C-\overset{\alpha}{C}=\overset{\beta}{C}$ . Enaminoketony zawierające w położeniu  $\beta$  III-rz. grupę aminową, podobnie jak enaminoketony z I-rz. i II-rz. grupą aminową <sup>1-4)</sup> oraz  $\beta$ -hydroksypodstawione  $\alpha, \beta$ -nienasycone ketony <sup>5)</sup> charakteryzują się częściowym wyrównaniem podwójnych i pojedynczych wiązań:



co z jednej strony pociąga za sobą znaczne sprzężenie oscylatorów  $C=O$  i  $C=C$ , zaś z drugiej - powoduje duże przesunięcia pasm odpowiadających drganiom walencyjnym w stronę niższych częstotliwości. W przypadku  $\beta$ -chlorowcowinyloketonów natomiast efekt mezomeryczny jest równoważony przez działającą w przeciwnym kierunku efekt indukcyjny chlorowca,



toteż stopień wyrównania wiązań, a co za tym idzie, sprzężenie mechaniczne drgań  $C=O$  i  $C=C$  oraz przesunięcia odpowiednich pasm powinny być znacznie mniejsze niż w przypadku enaminoketonów, bardziej zaś zbliżone do drugiego granicznego przypadku, jaki stanowią  $\alpha, \beta$ -nienasycone niepodstawione ketony <sup>6,7)</sup>, w widmach których pasma  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$  są bardzo mało przesunięte, zaś odpowiednie drgania praktycznie zlokalizowane. Chociaż - jak to wynika z części przeglądowej (rozdz. II) - w literaturze jest dość duża liczba publikacji poświęconych  $\alpha, \beta$ -nienasyconym ketonom, to jednakże prace porównawcze z rozpatrywanego punktu widzenia nie były prowadzone.



Różny stopień sprzężenia drgań  $C=O$  i  $C=C$  w obydwu badanych grupach związków powinien rzutować na zachowanie się odpowiadających im pasm w rozpuszczalnikach o odmiennej polarności. W chlorowcowinyloketonach wrażliwe na zmianę polarności środowiska powinno być tylko pasmo odpowiadające polarnej grupie  $C=O$ , w enaminoketonach zaś dzięki silnemu sprzężeniu drgań można oczekiwać dużych zmian przy przejściu od rozpuszczalników niepolarnych do polarnych nie tylko odnośnie do położenia pasm  $\nu_{C=O}$ , ale również  $\nu_{C=C}$ . Stąd więc powstał osobny problem: czy w przypadku związków o tak silnie wyrażonej mezomerii - jak na przykład badane przeze mnie enaminoketony - można przy przypisywaniu pasm odpowiednim drganiom posługiwać się metodą opracowaną przez Bellamy'ego, Hallama i Williamsa. Autorzy ci zaproponowali bowiem odróżnianie pasm odpowiadających drganiom grup mniej polarnych od pasm grup bardziej polarnych właśnie na podstawie odmiennej ich wrażliwości na działanie rozpuszczalników o różnej polarności. Ze względu na dość częste stosowanie tej metody wydaje się istotne oszacowanie jej możliwości i ograniczeń.

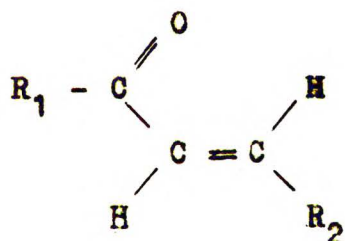
Obydwie badane grupy związków mają jednakowy szkielet węglowy  $\overset{\alpha'}{C} - CO - \overset{\alpha}{CH} = \overset{\beta}{CH}$ , toteż rozważania dotyczące geometrii cząsteczek mogą być dla nich wspólne; tym niemniej wydaje się celowe odrębne ich potraktowanie ze względu na omówione wyżej różnice we wpływie podstawników  $\beta$  (III-rz. grupy aminowe i chlorowce) na położenie pasm  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$ , jak również ze względu na spodziewaną, odmienną wrażliwość tych pasm w obydwu grupach związków na działanie rozpuszczalników.

W celu rozwiązania postawionych wyżej zagadnień wykonałam widma w podczerwieni i widma Ramana szeregu czystych substancji, w tym niektórych częściowo deuterowanych, należących do obydwu tych grup związków. Ponadto zbadałam wpływ temperatury, zmiany stanu skupienia i środowiska (badania w rozpuszczalnikach) na położenie i intensywności pasm, głównie w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$ , w widmach zarówno enamino- jak i chlorowcoketonów. Wykonałam również szereg pomocniczych pomiarów metodą chromatografii gazowej i magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ).

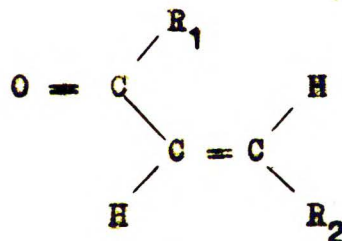
Enaminoketony i enaminoaldehydy zostały omówione w części A, zaś chlorowcoketony - w części B rozdz. IV. W części A podano również ocenę przydatności metody Bellamy'ego, Hallama i Williamsa w odniesieniu do związków o silnie wyrażonej mezomerii.

## II. OMÓWIENIE DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ

Przedmiotem dokładnych badań w grupie  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonów były dotychczas jedynie niepodstawione ketony zawierające w położeniu  $\beta$  atomy wodoru lub rodniki alkilowe. Związki tego typu mogą istnieć w dwóch konformacjach, a mianowicie: s-cis i s-trans



s-cis



s-trans

W związkach, w których nie występują przeszkody przestrzenne bardziej trwała jest odmiana s-trans: na przykład izomer s-trans akroleiny jest bardziej trwały od izomeru s-cis o około 2 kcal/mol<sup>8)</sup> \*). Wprowadzenie do cząsteczki podstawników o dużej objętości może jednak spowodować, że konformacja s-trans stanie się mało korzystna ze względów przestrzen-

\* ) Podobnie cząsteczka butadienu o konformacji s-trans jest trwalsza od konformeru s-cis<sup>9,10)</sup>.

nych. Istniała w związku z tym kontrowersja pomiędzy Turne-rem i Voitlem <sup>11)</sup>, którzy opierając się na pomiarach widm w nadfiolecie twierdzili, że cząsteczka przekształca się wów-czas w odmianę s-cis, a Braudem i współpracownikami <sup>12,13)</sup>, którzy również na podstawie widma w nadfiolecie wyrazili po-gląd, że w przypadku gdy odmiana s-trans jest mało korzystna ze względu na przeszkody przestrzenne, cząsteczka istnieje w nieznacznie skróconej odmianie s-trans ("quasi-s-trans"). W celu wyjaśnienia tej sprzeczności Mecke i Noack <sup>14,15)</sup> wyko-nali pomiary widm w podczerwieni kilkudziesięciu nienasyco -nych związków karbonylowych i na tej podstawie przyjęli, po-dobnie jak Turner i współpracownicy, że cząsteczki  $\alpha, \beta$ -nie-nasyconych związków karbonylowych istnieją tylko w płaskich odmianach s-cis lub s-trans. Do analogicznego wniosku doszli Forbes i Mueller <sup>16)</sup>, którzy badali widma w nadfiolecie  $\alpha, \beta$ -nienasyconych, niepodstawionych ketonów alifatycznych i aromatycznych, oraz Erskine i Waight <sup>17,18)</sup> na podstawie widm w podczerwieni podobnej serii nienasyconych ketonów. W przypadku 4-metylopenten-3-onu-2 i 3,4-dwumetylopenten-3-onu-2 także pomiary momentów dipolowych wskazują na istnie-nie konformacji s-cis <sup>19,20,21)</sup>.

Erskine i Waight, jak również Wepster w swojej monografii: Progress in Stereochemistry <sup>22)</sup>, zwracają jednak uwagę, że w przypadku cząsteczek, w których występują duże przeszkody przestrzenne nie można całkowicie wykluczyć pewnego skręce -nia grupy C=O względem płaszczyzny podwójnego wiązania na co wskazywałoby poszerzenie pasm odpowiadających drganiom rozciągającym C=O, na przykład w widmie 1-acetylo-2-metylo-cykloheksenu.

Niektóre związki opisane w wyżej omówionych pracach, na przykład buten-1-on-3<sup>14)</sup>, penten-3-on-2<sup>23)</sup>, 1-acetylo-2-metylocykloheksen<sup>18)</sup>, mogą istnieć w równowadze dynamicznej: s-cis  $\rightleftharpoons$  s-trans, na co wskazuje rozszczepienie pasma odpowiadającego grupie karbonylowej w widmach w podczerwieni. Kontynuując pod kierunkiem Jonesa badania nad zagadnieniem izomerii obrotowej w  $\alpha, \beta$ -nienasyconych związkach karbonylowych, Noack stwierdził na dwóch przykładach: buten-1-on-3 i penten-3-on-2, że równowaga tego typu zależy od temperatury i przesuwana się w stronę izomeru s-cis wraz z jej wzrostem<sup>6)</sup>.

Kossanyi<sup>7)</sup> badając  $\alpha'$ -alkilowinyloketony wykazał, że zawartość odmiany s-trans w mieszaninie izomerów obrotowych zależy od objętości podstawnika alkilowego  $\alpha'$ . Na podobną zależność występującą w  $\beta$ -arylo- $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonach wskazują Kronenberg i Havinga<sup>24)</sup>.

Intensywność i położenia pasm, odpowiadających drganiom rozciągającym grupy karbonylowej i grupy C=C izomerów s-cis i s-trans, są bardzo charakterystyczne i umożliwiają w większości przypadków ustalenie konformacji badanego związku.

Podsumowując wyniki dotychczasowych prac nad budową  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonów, nie zawierających innych podstawników oprócz grup alkilowych i arylowych, można podać następujące uogólnienia :

1. Jeśli odmiana s-trans nie jest odmianą swobodną przez strzennie, wówczas izomer ten przekształca się częściowo w izomer s-cis, co powoduje zawsze rozszczepienie

pasma odpowiadające drganiom rozciągającym grupy karbonylowej, natomiast pasma  $\nu_{C=C}$  na ogół nakładają się na siebie i tylko w rzadkich przypadkach występują osobno.

2. Pasmo  $\nu_{C=O}$  odmiany s-cis występuje z reguły przy wyższych częstościach aniżeli pasmo  $\nu_{C=O}$  odmiany s-trans.
3. Odległość pomiędzy pasmami  $\Delta\nu = \nu_{C=O} - \nu_{C=C}$  jest większa w odmianie s-cis aniżeli w odmianie s-trans.
4. W związkach mających konformację transoidową pasma  $\nu_{C=O}$  są kilkakrotnie bardziej intensywne od pasm  $\nu_{C=C}$ , natomiast w związkach o konformacji s-cis pasma te mają porównywalną intensywność.

Jednakże wniosków tych wyciągniętych w odniesieniu do niepodstawionych ketonów nie można przenosić w sposób mechaniczny na związki zawierające silnie elektroujemne lub silnie elektrododatnie podstawniki, ponieważ obecność tego rodzaju grup może w decydujący sposób wpłynąć na zmianę położenia pasm, przede wszystkim zaś na zmianę ich intensywności<sup>18)</sup>, toteż wydawały się celowe szczegółowe badania związków tego typu jak enaminoketony i chlorowcoketony.

Dane widmowe dotyczące enaminoketonów zawarte w literaturze są stosunkowo nieliczne. Obecność dodatkowego pasma w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  w widmach w podczerwieni  $\alpha, \beta$ -nie-nasyconych ketonów zawierających w położeniu  $\beta$  III-rz. grupę aminową została po raz pierwszy zaobserwowana przez Leonarda i Adamcika<sup>25)</sup> na dwóch przykładach, a mianowicie w widmach 1-(dwuetyloamino)penten-1-onu-3 (w czasie, gdy nasze badania były już zaawansowane) i 3-fenyl-1-(dwumetyloamino)propen-1-onu-3.



Leonard i Adamcik opierając się jedynie na braku odpowiednich pasm w widmach 2-(dwuetyloamino)penten-2-onu-4 i 2-pirolidynopenten-2-onu-4 zasugerowali, że warunkiem istnienia tego dodatkowego pasma jest obecność obydwu winylowych atomów wodoru. Z naszych danych wynikało jednak, że warunek ten nie jest wystarczający, ponieważ w widmach 4,4-dwumetylo-1-(dwaalkiloamino)penten-1-onów-3 pomimo obecności obydwu winylowych atomów wodoru w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  — obserwuje się jedynie dwa pasma.

Hasek i Martin <sup>26)</sup>, badając reakcję cykloaddycji dwaalkiloketenów do enamin, otrzymali 4-metylo-1-(dwumetyloamino)penten-1-on-3. Podali oni widmo tej substancji w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$ , nie komentując wszakże zaobserwowanego rozszczepienia pasm.

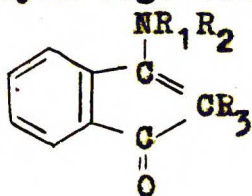
Opitz i Kleemann <sup>27)</sup> otrzymali w reakcji cykloaddycji enamin do chlorków kwasowych dwie substancje podobnego typu: 4-metylo-1-(morfolino)penten-1-on-3 i 4-metylo-1-(pirolidyno)penten-1-on-3 i podali ich widma w tym samym zakresie (tj.  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$ ). Również i ci autorzy nie wysunęli żadnych sugestii dotyczących pochodzenia zaobserwowanego przez nich dodatkowego pasma leżącego koło  $1610 \text{ cm}^{-1}$ .

Dane dotyczące widm w podczerwieni enaminoketonów i enaminoaldehydów zostały zebrane w tablicy zamieszczonej na s. 11.

Oprócz wyżej przytoczonych publikacji należy także wymienić prace Frejmanisa i Wanaga <sup>29,30)</sup>, którzy próbując udowodnić istnienie tautomerii ketoiminoenolowej w szeregu pochodnych indandionu, wykonali między innymi widma kilku dwaalki-

Związek	Pasma w zakresie 1500 ÷ 1750cm <sup>-1</sup> *)	Odnosnik literat.
$C_2H_5COCH=CHN(C_2H_5)_2$	1574, 1616, 1664	25
$C_6H_5COCH=CHN(CH_3)_2$	1568, 1604, 1653 (1591 fenyl)	25
$CH_3COCH=C(N(C_2H_5)_2)CH_3$	1540                      1643	25
$CH_3COCH=C(N(C_2H_5)_2)CH_3$	1535                      1623	25
$(CH_3)_2CHCOCH=CH$ 	1560÷1580, 1610, 1655	27
$(CH_3)_2CHCOCH=CH$ 	1570, 1610, 1650	27
$(CH_3)_2CHCOCH=CHN(CH_3)_2$	1569, 1619, 1653	26
$H-C(=O)-CH=CH-N(CH_3)_2$	1585 ÷ 1620	28
$H-C(=O)-CH=CH-N(C_2H_5)_2$	1585 ÷ 1620	28
*) Dane te odnoszą się do widm czystych substancji		

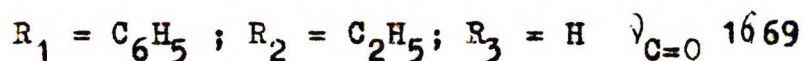
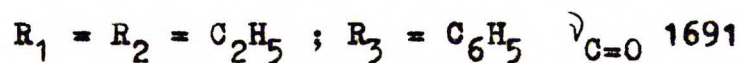
leaminopochodnych tego związku typu :



$R_1 = R_2 = C_2H_5$  ;  $R_3 = H$  ;  $\nu_{C=O}$  1669 \*)

\*) Widma wykonane w oleju parafinowym.





W przeciwieństwie do enaminoketonów  $\beta$ -chlorowinyloketony były przedmiotem przeprowadzonych przez Bensona i Pohlanda<sup>31)</sup> szczegółowych badań, których wyniki zostały niedawno opublikowane. Autorzy ci wykonali widma w nadfiolecie, w podczerwieni oraz widma magnetycznego rezonansu jądrowego metylo-, etylo-, propylo-, izopropylo- i III-rz.butylo- $\beta$ -chlorowinyloketonów. Widma w podczerwieni zostały wykonane jednak tylko dla czystych substancji na aparacie o niezbyt wysokiej zdolności rozdzielczej, typu Beckmann IR-5. Było to przyczyną, że Benson i Pohland przeoczyli zjawisko rozszczepienia pasm odpowiadających drganiom rozciągającym grupy karbonylowej i grupy C=C; ponadto zaś, rozważając zagadnienie przeszkód przestrzennych w badanych związkach, posłużyli się oni nieodpowiednimi w tym przypadku modelami Dreidinga. W rezultacie, autorzy ci doszli do zupełnie fałszywego wniosku, że  $\beta$ -chlorowinyloketony istnieją wyłącznie w konformacji s-trans. Podana na s.13 tabliczka przedstawia wyniki otrzymane przez Bensona i Pohlanda.

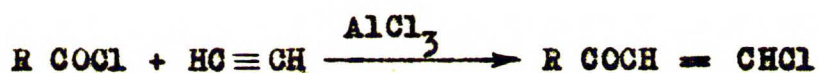
Dane widnowe otrzymane przez Bensona i Pohlanda <sup>31)</sup>			
R-CO-CH=CHCl <sup>*)</sup>			
R	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C-Cl}$
CH <sub>3</sub>	1678	1587	841,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1686	1587	845,3
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	1678	1582	827
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH	1698	1592	846
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	1686	1582	831,9

<sup>\*)</sup> Widma czystych substancji. Dokładność pomiaru podana przez autorów wynosi w zakresie 1500±1600 cm<sup>-1</sup> ± 4 cm<sup>-1</sup>; w zakresie 1600±1700 cm<sup>-1</sup> ± 5 cm<sup>-1</sup>.

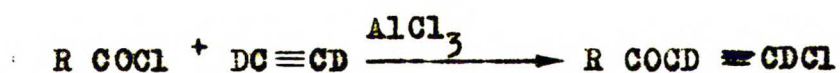
### III. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Omówienie metod otrzymywania substancji  
przeznaczonych do badań

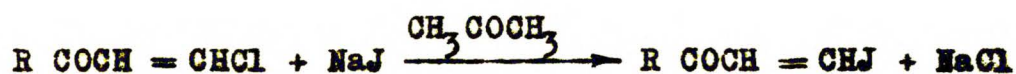
Metylo-, etylo-, n-propylo- i izopropylo- $\beta$ -chlorowinyloketony otrzymywałam działając na chlorki kwasowe acetylenem w obecności chloru glinu jako katalizatora <sup>32)</sup> :



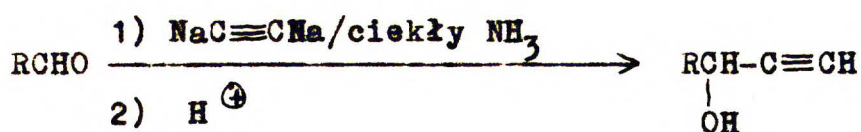
W analogicznej reakcji otrzymałam ich  $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinylopochoodne zastępując zwykły acetylen dwudeuteroacetylenem:



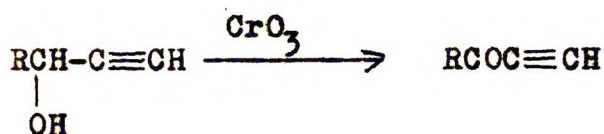
Z  $\beta$ -chloroketonów otrzymałam jodopochodne działając jodkiem sodu w roztworze acetonowym <sup>33)</sup> :



Metylo- i etylo- $\beta$ -bromowinyloketony zsyntetyzowałam zgodnie z następującymi reakcjami <sup>34)</sup> :



I.

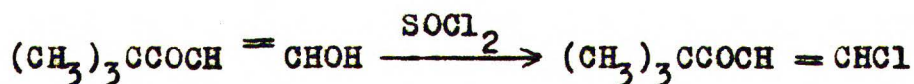


II.

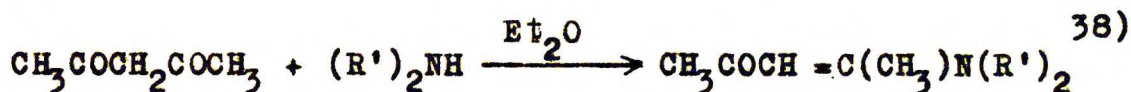
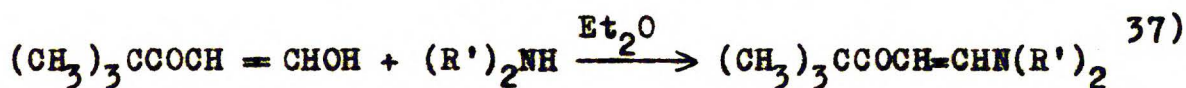
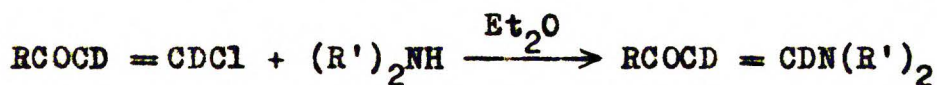
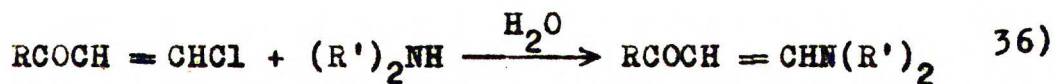


III.

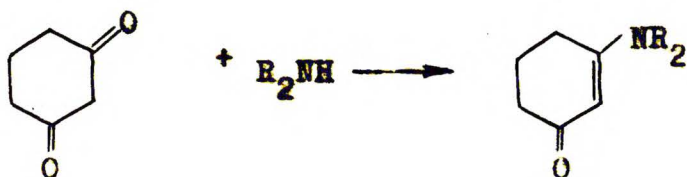
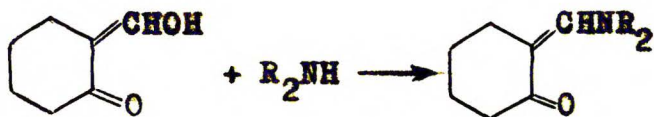
III-rz. Butylo- $\beta$ -chlorowinyloketon otrzymałam z hydroksymetylenopinakoliny pod działaniem chlorku tionylu <sup>35)</sup> :



Alkilo- $\beta$ -dwaalkiloaminowinyloketony i ich  $\alpha$ ,  $\beta$ -dwudeuterowinylopochodne były syntetyzowane zgodnie z jedną z następujących reakcji:



Dwualkiloaminowe pochodne metylenocykloheksanonu i dwu-  
hydrorezoreyny powstają pod działaniem amin odpowiednio na  
hydrexymetylenocykloheksanon <sup>39)</sup> i dwuhydrorezoreynę <sup>40)</sup> :



Dwualkiloaminowe pochodne akroleiny zsyntetyzowałam przez  
przyłączenie dwualkiloamin do aldehydu propargilowego <sup>41)</sup> :



Wszystkie substancje ciekłe były oczyszczane przez wielo-  
krotną destylację, stałe - przez krystalizację i sublimację.  
Dla wszystkich substancji ciekłych oznaczyłam współczynniki  
załamania światła a dla stałych - temperatury topnienia i po-  
równałam je z danymi literaturowymi. W przypadku braku odpo-  
wiednich danych lub rażącej niezgodności wykonywano analizę  
elementarną. Ponadto dla metylo- $\beta$ -chloro-(I), metylo- $\beta$ -jodo-  
(XI), etylo- $\beta$ -chloro-(II), III-rz.butylo- $\beta$ -chloro-(V), me-  
tylo- $\beta$ -dwumetyloamino-(XV), metylo- $\beta$ -dwuetyloamino-(XVII)  
oraz izopropyle- $\beta$ -dwuetyloaminowinyloketonów (XXVIII) wykona-  
no analizy na chromatografii gazowej, które potwierdziły je-  
dnorodność badanych związków.

S y n t e z y

(I-IV) Alkilo- $\beta$ -chlorowinyloketony

Świeżo przedestylowany chlorek kwasowy (0,17 mola) rozpuszczałam w 50 ml starannie osuszonego czterochlorku węgla, dodawałam podczas ochładzania porcjami 0,2 mola chlorku glinu a następnie przepuszczałam acetylen przez mieszaninę reakcyjną w ciągu 4 ÷ 8 godzin utrzymując temperaturę w granicach 15 ÷ 20°. Reakcję prowadziłam w kolbie Witta z bardzo silnym mieszanem. Po zakończeniu reakcji mieszaninę reakcyjną wy-lewałam na lód, ekstrahowałam trzykrotnie chloroformem a następnie <sup>wyciąg chloroformowy</sup> suszyłam nad chlorkiem wapnia. Substancje oczyszczalam przez trzykrotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajności reakcji wahały się w granicach od 53 do 62% wydajności teoretycznej.

$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCl}$  (I) t.w. 39,5 ÷ 40°/23 mmHg;  $n_D^{25}$  1,4652 (lit. t.w. 40 ÷ 41°/24 mmHg;  $n_D^{20}$  1,4675<sup>32</sup>); t.w. 76°/98 mmHg,  $n_D^{20}$  1,4678<sup>31</sup>).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHCl}$  (II) t.w. 53°/20 mmHg;  $n_D^{20}$  1,4650 (lit. t.w. 55 ÷ 56°/27 mmHg;  $n_D^{23}$  1,4596<sup>32</sup>); t.w. 56°/22 mmHg,  $n_D^{26,5}$  1,4628<sup>31</sup>).

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH}=\text{CHCl}$  (III) t.w. 60 ÷ 61°/13 mmHg, 78°/34 mmHg;  $n_D^{25}$  1,4615 ( lit. t.w. 56 ÷ 57°/12 mmHg,  $n_D^{20}$  1,4641<sup>32</sup>); t.w. 61 ÷ 64°/18 mmHg,  $n_D^{20}$  1,4641<sup>31</sup>).

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH}=\text{CHCl}$  (IV) t.w. 75°/42 mmHg,  $n_D^{25}$  1,4588 (lit. t.w. 69 ÷ 69,5°/34 mmHg,  $n_D^{20}$  1,4585<sup>31,42</sup>).

(V) III-rz. Butylo- $\beta$ -chlorowinyloketon

III-rz. Butylo- $\beta$ -chlorowinyloketon otrzymano podczas ośmiogodzinnego ogrzewania 7,3 g (0,057 mola) hydroksymetylene - pinakoliny w 54 ml bezwodnego benzenu z 4,4 ml  $\text{SOCl}_2$  (0,073 mola). Wydajność reakcji 8,3 g (65% wyd. teor.).

$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COCH}=\text{CHCl}$  (V) t.w.  $61 + 62^\circ/12$  mmHg,  $n_D^{20}$  1,4592  
(lit. t.w.  $66 + 67^\circ/27$  mmHg,  $n_D^{20}$  1,4593<sup>35</sup>).

(VI-VIII) Alkilo- $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketony

Związki te otrzymano podobnie jak pochodne niedeuterowane, zastępując jedynie zwykły acetylen dwudeuterocacetylenem, którego źródłem była reakcja węgliku wapnia z ciężką wodą. Wydajność reakcji wahała się w granicach 65,0 + 68,1 i jedynie w przypadku propylo- $\beta$ -~~chloro-~~ $\alpha, \beta$ -dwudeuterochlorowinyloketonu (VII) spadła do 32% wyd. teor. Spektralna czystość deuterowanych związków była ustalana na podstawie zniknięcia pasma z zakresu  $3050 \div 3100 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadającego drganiem rozciągającym winylowych wiązań C-H oraz pojawienia się nowych pasm około  $2260 + 2300 \text{ cm}^{-1}$ , które odpowiadają tego samego typu drganiom winylowych wiązań C-D.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCD}=\text{CDCl}$  (VI) t.w.  $63-64^\circ/28$  mmHg,  $n_D^{25}$  1,4586 ;

$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCD}=\text{CDCl}$  (VII) t.w.  $100^\circ/60$  mmHg,  $n_D^{25}$  1,4609 ;

$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCD}=\text{CDCl}$  (VIII) t.w.  $75-76^\circ/43$  mmHg,  $n_D^{25}$  1,4582.

(IX, X) Alkilo- $\beta$ -bromowinyloketony

Metylo- $\beta$ -bromowinyloketon syntetyzowano podczas kilkunastu godzinnego wytrząsania 2,3 g butyn-1-enu-3 (0,053 mola) i 10 g

(0,051 mola) 41% wodnego roztworu bromowodoru. Produkt wyekstrahowałam eterem i po osuszeniu siarczanem sodu i odpędzeniu eteru oczyściłam przez trzykrotną krystalizację z eteru naftowego. Otrzymałam 3 g białych płatków (61% wyd.teor.)  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHBr}$  (IX) t.t.  $37,5 \div 38^\circ$  (lit.  $38 \div 38,5^\circ$  34)).

Etylo- $\beta$ -bromowinyloketon (X) otrzymałam w podobny sposób z 4,3 g (0,0525 mola) pentyn-1-onu-3 i 14 g (0,071 mola) 41% wodnego roztworu bromowodoru. Produktem reakcji była bezbarwna ciecz, której otrzymałam 5,3 g (62% wyd.teor.).

$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH}=\text{CHBr}$  (X) t.w.  $68^\circ/16 \text{ mmHg}$ ,  $n_D^{25}$  1,4961.

Analiza :

obl. 36,84 % C, 4,33 % H, 49,03 % Br

znal. 37,05 % C, 4,44 % H, 48,19 % Br

### (XI, XII) Alkilo- $\beta$ -jodowinyloketony

Metylo- $\beta$ -jodowinyloketon (XI) otrzymałam podczas czterogodzinnego ogrzewania w temperaturze wrzenia 5 g (0,048 mola) metylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu i 10 g (0,067 mola) jodku sodu w 30 ml bezwodnego acetonu. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną wylałam do wody, wypadający ciężki olej wyekstrahowałam eterem i przemyłam wyciąg tiosiarczanem sodu. Po wysuszeniu nad chlorkiem wapnia i odpędzeniu eteru otrzymane kryształy przekrystalizowałam 4-krotnie z eteru naftowego. Otrzymałam 6,1 g białych płatków (64% wyd.teor.).

$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHJ}$  (XI) t.t.  $54 \div 56^\circ$  (lit.  $55 \div 56^\circ$  33)).

Analogicznie zsyntetyzowałam etylo- $\beta$ -jodowinyloketon (XII) z 5 g (0,04 mola) etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu i 10 g (0,067 mola) jodku sodu w 30 ml acetonu. Wydajność po trzykrotnej



krystalizacji z etera naftowego wynosiła 8,4 g (60% wyd.teor.)  
 $C_2H_5COCH=CH$  (XII) białe płatki o t.t. 32 ÷ 33°.

Analiza: obl. 60,42% J ; znal. 60,15% J.

(XIII-XXVIII)  $\beta$ -Dwualkilaminowinyloaldehydy i  
 $\beta$ -dwualkilaminowinyloketony

Dane dotyczące temperatur wrzenia, topnienia, współczynników załamania światła oraz wyniki analizy elementarnej tej grupy związków zebrane w tabelicy 1 (na s.24).

$\beta$ -Dwumetyloaminowinyloaldehyd (XIII) otrzymano przez zmieszanie metanolowego roztworu aldehydu propargilowego \*) (2,8g aldehydu; 0,052 mola w 6,2 ml  $CH_3OH$ ) z rozcieńczonym alkoholowym roztworem dwumetyloaminy (2,5 g; 0,55 mola w 6,2 ml  $CH_3OH$ ). Oba roztwory przed zmieszaniem były ochłodzone do około -50°, po zmieszaniu mieszaniną reakcyjną zestawiam w temperaturze -70° do następnego dnia, po czym bardzo wolno podnosząc temperaturę do -15° i utrzymywaliśmy na tym poziomie przez kilka godzin. Po odpędzeniu alkoholu i trzykrotnej destylacji otrzymano 3,1 g produktu (61% wyd.teor.).

$\beta$ -Dwumetyloaminowinyloaldehyd (XIV) był otrzymany w tych samych warunkach z 1,55 g (0,027 mola) aldehydu propargilowego rozpuszczonego w 3,2 ml alkoholu metylowego i 2,3 g (0,032 mola) dwumetyloaminy w 3,2 ml  $CH_3OH$ . Wydajność: 2,5 g (70 % wyd.teor.).

---

\*) Aldehyd propargilowy otrzymuje się przez utlenienie alkoholu propargilowego 43).

Alkilo- $\beta$ -dwaalkiloaminowinyloketony (XV, XVII, XVIII, XIX, XX, XXII, XXIV, XXVI, XXVIII)

Do 30% wodnego roztworu dwaalkiloaminy (0,5 mola) podczas energicznego mieszania wkraplałam w ciągu pół godziny 0,25 mola  $\beta$ -chlorowinyloketonu utrzymując temperaturę mieszaniny reakcyjnej poniżej 5°. Mieszanie kontynuowałam przez następną godzinę w tej samej temperaturze i przez pół godziny w temperaturze pokojowej. Po zakończeniu reakcji otrzymany roztwór wysycałam węglanem potasu i ekstrahowałam eterem w ekstraktorze do ekstrakcji ciągłej przez 4 godziny. Wyciąg eterowy suszyłam nad węglanem potasu, a następnie po odpędzeniu eteru substancję oczyszczałam przez trzykrotną destylację pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajności reakcji wahały się w granicach 67 ÷ 72% wyd.teor.

Alkilo- $\beta$ -dwaalkiloamino- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketony (XVI, XXI, XXIII, XXV, XXVII, XXIX)

Do rozcieńczonego roztworu eterowego bezwodnej dwaalkiloaminy (0,4 mola) oziębionego do -70° wkraplałam bardzo powoli, rozpuszczony w eterze,  $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketon (0,16 mola). Następnie temperaturę mieszaniny reakcyjnej podnosiłam w ciągu kilku godzin do temperatury pokojowej i mieszaninę zostawiałam do następnego dnia. Po odsączeniu osadu chlorowodoru aminy i oddestylowaniu eteru, substancję destylowałam trzykrotnie pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność reakcji wynosiła 51 ÷ 56 % wyd.teor.; jedynie w przypadku etylo- $\beta$ -dwumetyloamino- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketonu (XXI) spadła do 33 %.

III-rz. Butylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketon (XXX) otrzymałam przez mieszanie w temperaturze 0° 3,1 g (0,024 mola) hydroksymetylenopinakoliny i 5,5 g (0,12 mola) dwumetyloaminy w roztworze eterowym. Mieszaninę reakcyjną zostawiłam w temperaturze pokojowej na przeciąg trzech dni; po wysuszeniu nad węglanem potasu i oddestylowaniu eteru, produkt przedestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem i dwukrotnie przesublimowałam. Otrzymałam białe kryształy z wydajnością 1,3 g (47 % wyd. teor.)

III-rz. Butylo- $\beta$ -piperydynowinyloketon (XXXII) w postaci białych płatków otrzymałam w analogiczny sposób, z wydajnością 52% wyd. teor.

2-(Dwumetyloamino)penten-2-on-4 (XXXIII) otrzymałam przez zmieszanie w temperaturze 0°C 5 g (0,05 mola) acetyloacetonu z czterokrotnym nadmiarem molowym dwumetyloaminy. Mieszaninę reakcyjną pozostawiłam na 4 dni w temperaturze pokojowej a następnie osuszyłam nad węglanem potasu i przedestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymane białe płatki oczyściłam dodatkowo przez dwukrotną sublimację pod zmniejszonym ciśnieniem; wydajność 0,65 g (12% wyd. teor.).

2-(Dwuetyloamino)penten-2-on-4 (XXXIV) otrzymałam ogrzewając w rurze Cariusa acetyloaceton i dwumetyloaminę (stosunek molowy 1:1) do temperatury 80° w ciągu 8 godzin. Po ochłodzeniu mieszaninę reakcyjną osuszyłam nad węglanem potasu i przedestylowałam dwukrotnie w próżni; wydajność 57% wyd. teor.

2-(Piperydynometyleno)cykloheksanon (XXXVI) otrzymałam przez mieszanie 2,2 g (0,018 mola) 2-(hydroksymetyleno)cyklo-

heksanenu i 2,1 g (0,025 mola) piperidy w roztworze chloroformowym. Po 3 dniach stania, po wysuszeniu siarczanem sodu i usunięciu chloroformu, otrzymany olej zakryształizował w temperaturze 0°. Kryształy odcisnęłam na talerszu porowatym i przekryształizowałam trzykrotnie z eteru naftowego w temperaturze -70° a następnie przesublimowałam dwukrotnie w próżni. Wydajność 0,2 g (6% wyd.teor.).

1-(Dwumetyloamino)cykloheksen-1-on-3 (XXXVIII) otrzymałam przez zmieszanie 3 g (0,029 mola) dwuhydroresorcyny z dużym nadmiarem (4,5 g; 0,1 mola) bezwodnej dwumetyloaminy. Ponieważ dwuhydroresorcyna nie rozpuszcza się w eterze, reakcję prowadziłam w roztworze dioksanowym. Mieszaninę reakcyjną zostawiałam na kilka dni, w temperaturze pokojowej, a następnie osuszyłam nad węglanem potasu. Wydajność po pierwszej destylacji wynosiła 1,6 g (43% wyd.teor.).

2-(Dwumetyloaminometyleno)cykloheksanon (XXXV) otrzymałam przez zmieszanie 3,5 g (0,03 mola) 2-(hydroksymetyleno)cykloheksanonu i 2 g (0,044 mola) bezwodnej dwumetyloaminy w roztworze eterowym. Po trzech dniach produkt osuszyłam nad węglanem potasu i przedestylowałam pod zmniejszonym ciśnieniem. Wydajność 1,5 g (33% wyd.teor.). \*

---

\* ) Związki XXXI i XXXVII otrzymałam od p.Doc.dr J.Dąbrowskiego za co składam Mu serdeczne podziękowanie.

STANIE FIZYKOCHEMICZNE  $\beta$ -dwaalkilaminoaldehydów i  $\beta$ -dwaalkilaminovinylketonów

Z w i ą z e k	Numer pers. swiętku	t.w. °C / mmHg	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> lab	Dane literaturowe		§ W	
				t.w. °C / mmHg	n <sub>D</sub> <sup>20</sup> lab	obliczony	znaleziony
1	2	3	4	5	6	7	8
	XIII	94 / 0,6	1,5825 <sup>25</sup>	72 - 4/ 0,05 (41)	1,5789 <sup>19</sup> (41)	14,14	14,05
	XIV	109-110/0,8	1,5515 <sup>25</sup>	120-2/ 2 (44)	1,5550 <sup>25</sup> (44)		
	XV	97- 8/ 2,5	1,5563 <sup>25</sup>	101-2/ 5 (36)	1,5562 <sup>20</sup> (36)		
	XVI	98- 9/ 2,5	1,5573 <sup>25</sup>				
	XVII	122-3 / 5 95-6 / 1	1,5385 <sup>20</sup> 1,5362 <sup>25</sup>	124-5/ 6 (36)	1,5378 <sup>20</sup> (36)		
	XVIII	126 / 2	1,5746 <sup>20</sup>	154-5/ 7 (36)	1,5730 <sup>20</sup> (36)		
	XIX	129 / 2	1,5139 <sup>25</sup>			7,1	7,0
	XX	114 / 5	1,5422 <sup>25</sup>	95-6/ 4 (45)	1,5400 <sup>20</sup> (45)	11,02	11,42
	XXI	103-4/ 3	1,5376 <sup>25</sup>				
	XXII	92-3/ 0,5	1,5253 <sup>25</sup> 1,5278 <sup>20</sup>	121 / 4 (25) 106-7/ 2 (46) 90/ 0,5 (47)	1,5282 <sup>20</sup> (25) 1,5300 <sup>20</sup> (46) 1,5290 <sup>18,5</sup> (47)	9,02	8,85
	XXIII	113-4/ 3	1,5144 <sup>25</sup>				
	XXIV	106,5/ 3	1,5368 <sup>20</sup> 1,5340 <sup>25</sup>	120-1/ 5 (36)	1,5364 <sup>20</sup> (36)		
	XXV	114 / 2	1,5331 <sup>25</sup>				
	XXVI	106-7/ 4	1,5297 <sup>25</sup>	105-7/ 2 (26a)	1,5301 <sup>20</sup> (26a)	9,93	10,13
	XXVII	89-90/ 0,6	1,5290 <sup>25</sup>				
	XXVIII	102-3/ 2	1,5178 <sup>25</sup>			8,30	8,70
	XXIX	84-5/ 0,6	39 ÷ 40	105/ 1 (48)	38,5 (48)	9,03	9,16
	XXXI	117 / 3,5	1,5127 <sup>20</sup>	117/ 3,5 (37)	1,5127 <sup>20</sup> (37)		
	XXXII	133-4/ 0,8	97 ÷ 66			7,18	7,43
	XXXIII	95-6/ 1,8	46,5 ÷ 48	125-125,5/12 (38)	46 ÷ 47 (49) < 48 (50) 37 - 37,5 (51)	11,0	11,0
	XXXIV	108-9/ 2,5 102-3/ 2	1,5431 <sup>20</sup> 1,5409 <sup>25</sup>	116-7/ 4 (25) 128-30/ 10 (51)	1,5429 <sup>20</sup> (25) 1,5462 <sup>20</sup> (51)		
	XXXV	97,5/ 1	1,5802 <sup>25</sup>	112-3 / 3 (52)	1,5785 <sup>23,5</sup> (52)	9,14	9,02
	XXXVI		47 - 49		46 (39)	7,22	7,17
	XXXVII	120 / 0,0003				5,91	6,03
	XXXVIII	124/ 0,02	48	150-3/ 0,3 (40)	48 (40)		

$(CH_3)_2CHCOCD = CDN(C_2H_5)_2$  XXIX 98-9/0,7 1,5173<sup>25</sup>

### Oczyszczanie rozpuszczalników

Do pomiarów widn w podczerwieni badanych związków stosowałam następujące rozpuszczalniki: esterechlorek węgla, esterechloroetylen, heksan, cykloheksan, acetonitryl, alkohol metylowy i ciężką wodę.

Cykloheksan oczyszczałam przez wytrząsanie z mieszaniną niurującą w temperaturze pokojowej i przez kilkakrotne przesmywanie wodą destylowaną; następnie suszyłam go i destylowałam nad sodu przez kolumnę typu Widmera. Heksan po wytrząśnięciu z kwasem siarkowym przesmywałam kilkakrotnie wodą, suszyłam i destylowałam nad sodu. Csterochlorek węgla cz.d.a. suszyłam nad chlorkiem wapnia i używałam bez dalszego oczyszczenia. Esterechloroetylen wytrząsałam trzykrotnie z nasycenym wodnym roztworem węglanu sodu, następnie przesmywałam wodą i po wysuszeniu nad chlorkiem wapnia destylowałam w półmreku natychmiast przed użyciem. Acetonitryl po wysuszeniu nad pięciotlenkiem fosforu oczyszczałam przez dodatkową destylację nad  $P_2O_5$ . Alkohol metylowy cz.d.a. stosowałam bez oczyszczania.

### Pomiary widn w podczerwieni

Widna w podczerwieni wykonałam na aparacie typu Hilger H-800 stosując w zakresie  $650 \pm 3500 \text{ cm}^{-1}$  pryzmat z chlorku sodu, zaś w zakresie  $400 \pm 650 \text{ cm}^{-1}$  pryzmat z bromku potasu. W kilku przypadkach wymagających szczególnie dobrej

rozdzielczości wykonałam widma w zakresie  $2000 \div 3500 \text{ cm}^{-1}$  z pomocą pryzmatu z fluorku litu, zaś w zakresie  $2000 \div 1250 \text{ cm}^{-1}$  - pryzmatu z fluorku wapnia, co zostało zaznaczone na odpowiednich widmach. Wyniki wszystkich pomiarów widmowych zostały zebrane w tablicach od 2 do 5, a ponadto niektóre z nich dodatkowo zostały przedstawione na rysunkach od 1 do 20 oraz w katalogu widmowym (zamieszczonym w końcu pracy).

Widma stopionych substancji wykonałam w kiuwecie z ogrzewaniem elektrycznym, zaś widma substancji w niskiej temperaturze - w kiuwecie do niskich temperatur, która została opisana przez Dąbrowskiego <sup>1)</sup>.

Standardowe widma czystych substancji były wykonane w następujących warunkach: szerokość szczeliny w zakresie  $3500$  do  $650 \text{ cm}^{-1}$  wahała się od  $70 \mu$  do  $900 \mu$ , szybkość rejestracji widma wynosiła  $2,97 \text{ cm}^{-1}/\text{sek}$ , przy szybkości przesuwu taśmy rejestracyjnej  $0,63 \text{ mm}/\text{sek}$ , czynnik charakteryzujący zapis widma w  $\text{cm}^{-1}/\text{mm}$  taśmy miał wartość  $= 4,72 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ .

W szczególnie interesującym mnie zakresie  $1750 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$  - w celu uzyskania lepszej rozdzielczości oraz powtarzalności oznaczeń pozycji pasm - widma wszystkich badanych roztworów były powtarzane z trzykrotnie mniejszą szybkością rejestracji widma ( $1 \text{ cm}^{-1}/\text{sek}$ ); w tych warunkach pasma, których maksima są odległe zaledwie o  $5 \div 10 \text{ cm}^{-1}$ , występują jako wyraźne dublety. Jednocześnie poprzez pozostawienie bez zmiany szybkości przesuwu taśmy rejestracyjnej ( $0,63 \text{ mm}/\text{sek}$ ) osiągnęłam trzykrotne wydłużenie widma ( $1,58 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ), co wydatnie poprawiło powtarzalność wyników.

Widma roztworów wykonałam w kiuwetach (sporzędzonych we własnym zakresie), stosując w zależności od użytego rozpuszczalnika różne grubości warstw. Widma w alkoholu metylowym wykonałam w kiuwetach o grubości warstwy = 0,02 ÷ 0,04 mm, w acetonitrylu = 0,065 ÷ 0,09 mm, w czterochloroetylenie = 0,065 ÷ 0,280 mm, zaś w roztworach w heksanie stosowałam grubość warstwy = 0,75 mm. Do kalibrowania widm stosowałam inden<sup>53</sup>), parę wodną, polistyren i trójchlorobenzen.

#### Pomiary widm Ramana

Pomiary widm Ramana wykonałam na aparacie samorejestrującym typu Hilger E-612. Jako źródło światła służył zespół lamp rtęciowych o dużej mocy przy czym próbki wzbudzano linią Hg<sub>o</sub> o długości 1358 Å wyodrębnioną z widma łuku rtęciowego przy pomocy filtra, którym był wodny, nasycony roztwór azotynu sodowego. Próbki umieszczałam w pionowych kiuwetach cylindrycznych o pojemności 6 ÷ 7 ml posiadających szlifowane dna. Kiuwety były termostатовane w temperaturze 20°. Szerokość szczelin wejściowej i wyjściowej wynosiła w czasie rejestracji widm 0,2 mm co odpowiada szerokości spektralnej około 7 cm<sup>-1</sup>. Do kalibrowania widm wykorzystywałam toluen.

#### Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego

Widmo magnetycznego rezonansu jądrowego metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu wykonano na spektrometrze Varian (częstotliwość generatora 60 MHz). Substancję rozpuszczono w deuteriochloroformie a jako wszerzec wewnętrzny zastosowano cetylorometylosilan.



### Pomiary ciężaru cząsteczkowego

Pomiary stopnia asocjacji metylo- $\beta$ -dwanetyloaminowinyloketonu przeprowadziliśmy w sporządzonym we własnym zakresie kriometrze zaopatrzonym w mierszadło elektromagnetyczne <sup>54)</sup>. Dzięki zastosowaniu tego mierszadła kriometr stanowił układ zamknięty, co pozwoliło uniknąć absorpcji pary wodnej z powietrza przez badany roztwór <sup>\*</sup>). Ponieważ aminowinyloketony reagują z prawie wszystkimi metalami, mierszadło zostało pokryte platyną.

---

<sup>\*</sup>) Absorpcja nawet niewielkiej ilości wody może spowodować duże błędy ze względu na jej mały ciężar cząsteczkowy.

#### IV. OMÓWIENIE WYNIKÓW I DYSKUSJA

Praca niniejsza obejmuje rezultaty badań nad budową i widmami oscylacyjnymi:

A) enaminoaldehydów i enaminketonów o wzorze ogólnym



gdzie:

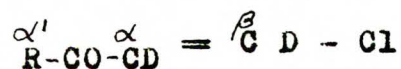
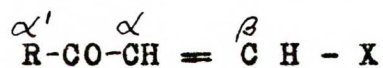
$R_1$  - rodnik alkilowy lub atom wodoru

$R_2$  - atom wodoru lub deuteru

$R_3$  - atom wodoru, deuteru lub grupa metylowa

$R_4$  - rodnik alkilowy

B) chlorowcowinyloketonów o wzorze ogólnym



gdzie:

R - rodnik alkilowy

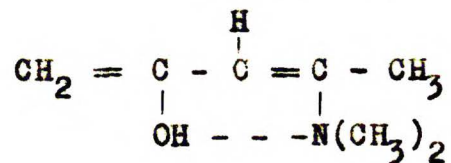
X - atom chlorowca.

#### A. ENAMINOALDEHYDY I ENAMINOKETONY

Ustalenie konfiguracji i konformacji  
badanych związków

Rozważając zagadnienia dotyczące budowy enaminketonów należy na wstępie rozpatrzyć możliwość istnienia tych związków

w odmianie enolowej. W roku 1962 ukazała się praca Kazicyny, Kupletskiej i Kolesnika <sup>51)</sup>, którzy badając widma dwualkiloaminowych pochodnych acetyloacetonu, stwierdzili obecność intensywnych pasm w zakresie  $3200 \div 3500 \text{ cm}^{-1}$ . Pasma te wymienieni autorzy przypisali drganiom rozciągającym grupy hydroksylowej związanej wewnętrznym wiązaniem wodorowym w zenzolizowanej cząsteczce enaminketonu :



Uważali oni nawet, że istnienie wewnętrznego wiązania wodorowego jest warunkiem trwałości tych związków, zaś rozerwanie wiązania powoduje rozkład całej cząsteczki.

Ponieważ już w tym czasie dysponowałam dość znacznym materiałem widmowym, odnoszącym się do związków podobnego typu, jak badane przez Kazicynę i współpracowników pochodne acetyloacetonu, i w żadnym przypadku nie zaobserwowałam pasm, które można byłoby przypisać drganiom rozciągającym grupy -OH, postanowiłam po ukazaniu się wspomnianej pracy powtórnie przebadać widma kilku związków, stosując pryzmat z fluorku litu jako najbardziej odpowiedni do zakresu, w którym występuje absorpcja grupy OH. Wykonałam widma następujących związków :

dwumetyloaminoacetyloacetonu (XXXIII), dwuetyloaminoacetyloacetonu (XXXIV), n-propylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu (XXIV), metylo- $\beta$ -dwuetyloaminowinyloketonu (XVII) i III-rz.butylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu (XXX). Okazało się, że w widmach starannie wysuszonych substancji powyżej

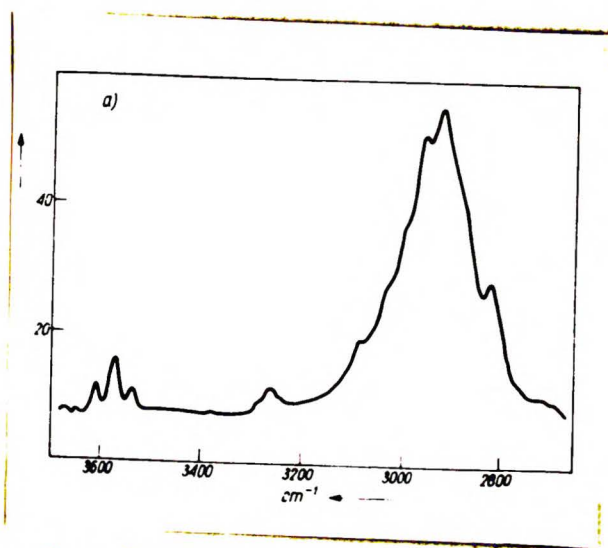
3100  $\text{cm}^{-1}$  występują jedynie słabe pasma nadtonów i drgań złożonych (tablica 2 na s.32). I tak na przykład w widmie dwumetyloaminoacetyloacetonu (XXXIII) powyżej 3000  $\text{cm}^{-1}$  obserwujemy pasma przy: 3080, 3260, 3539,  $\sqrt{3570,}$  3612  $\text{cm}^{-1}$  (rysunek 1a na s.33 oraz tablica 2 na s.32). Pasma leżące około 3080  $\text{cm}^{-1}$  można przypisać drganiom rozciągającym winylowych wiązań C-H, zaś pasmo 3260  $\text{cm}^{-1}$  jest prawdopodobnie związane z pierwszym nadtonem drgania rozciągającego grupy karbonylowej. Położenie tego pasma zmienia się wprawdzie w roztworze  $\text{CCl}_4$ , jednak jego intensywność jest zbyt mała, aby można je było przypisać drganiom grupy hydroksylowej w całkowicie senolizowanej cząsteczce. Pozostałe trzy słabe pasma około 3539, 3570 i 3612  $\text{cm}^{-1}$ , które można byłoby ewentualnie przypisać drganiom grupy OH (ale wolnej), odpowiadają w rzeczywistości drganiom złożonym, ponieważ ani ich położenie, ani ich intensywność nie zmieniają się po rozpuszczeniu substancji w czterochlorku węgla (rys.1d na s.33).

Charakter widma ulega natomiast całkowitej zmianie, gdy badaną próbkę pozostawi się przez kilkanaście a nawet kilka minut w kontakcie z powietrzem. Zarówno w widmie czystego dwumetyloaminoacetyloacetonu (XXXIII), jak i w roztworze w  $\text{CCl}_4$  pojawia się około 3435  $\text{cm}^{-1}$  nowe, intensywne pasmo, którego położenie jest prawie identyczne z położeniem pasma obserwowanego przez Kazicynę i współpracowników<sup>51)</sup>. Intensywność tego pasma zależy od ilości wody pochłoniętej przez badaną próbkę, co ilustrują rysunki 1b i 1c (na s.33), gdzie dla porównania pokazano również pasma absorpcji odpowiadające drganiom rozciągającym C-H w grupach alkilowych.

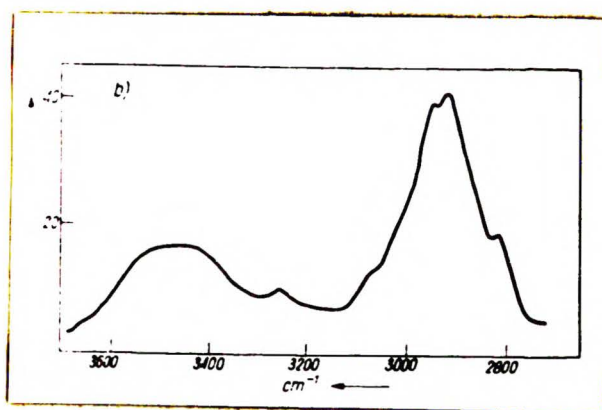
Wartości liczb falowych w  $\text{cm}^{-1}$  i względne intensywności pasm absorpcji niektórych związków w zakresie  $3100 \pm 3700 \text{ cm}^{-1}$  T A B L I C A 2

Z w i ą z e k	Numer por. związku	Przysat	Film kapilarny substancji bezwodnej	Boswały roztwór w $\text{CCl}_4$ a)		Film kapilarny substancji zawierającej domieszkę wody	Roztwór w $\text{CCl}_4$ zawierający wodę a)	Pasma absorpcji podane przez K a s i o y n o i współprac. 51)	
								Czysta substancja	Roztwór w $\text{CCl}_4$ b)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} (\text{OH})_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	XXIII	$\text{CaF}_2$	3260w 3539w 3970w 3612w	3285w 3537w 3970w 3612w	3260ch <sup>a)</sup> 3499w <sup>a)</sup>	3288w 3495 <sup>a)</sup> 3935ch 3611ch	3240 3410 - 3520	3270 3390 - 3440	
$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{C} \begin{matrix} \text{H} (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\   \\ \text{OH} \end{matrix}$	XXIV	$\text{CaF}_2$	3259w 3533w 3569w	3279w 3534w 3564w	- d)	- d)	3260 3430 - 3442	3260 3410 - 3422	
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH} = \text{CH}(\text{OH})_2$	XIV	$\text{CaF}_2$	3227w 3314w 3530w 3373w	3239w 3319w 3540w 3372w	zakresie pasma absorpcji 3510 - 3600	3190ch 3237 <sup>a)</sup> 3334w 3438 <sup>a)</sup>	- d)	- d)	
$\text{CH}_3\text{COOH} = \text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	XVII	$\text{CaF}_2$	3218w 3309w 3537w 3567w	3229w 3320w	- d)	- d)	- d)	- d)	
$(\text{CH}_3)_3\text{COOH} = \text{OH}(\text{CH}_3)_2$	XX	$\text{NaCl}$	nie obserwuje się żadnych pasm	- d)	- d)	3215m 3315m 3455m 3690w <sup>a)</sup>	- d)	- d)	

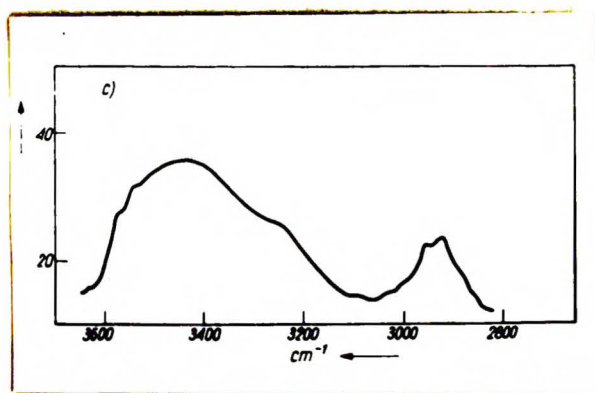
a) grubość warstwy = 2 mm; stężenie 0,07 wola/litr  
 b) Antary nie podaje ani grubości warstwy, ani stężenia  
 c) bardzo szerokie pasmo  
 d) brak pomiarów



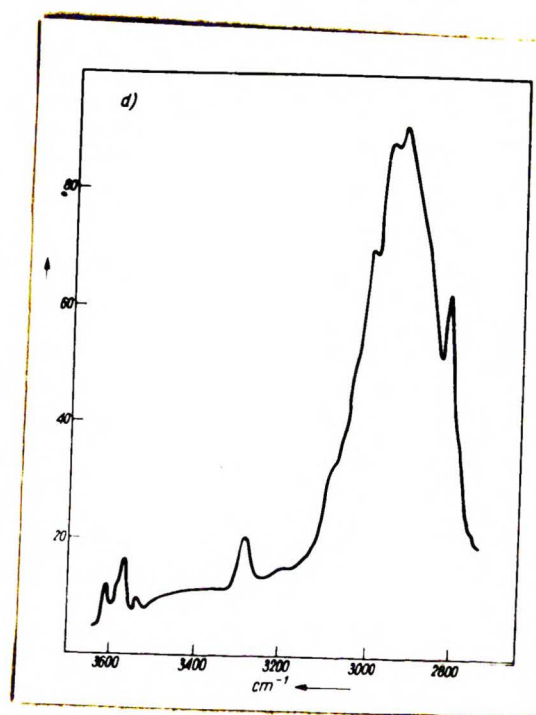
Rys. 1a



Rys. 1b



Rys. 1c



Rys. 1d

Dwumetyloaminoacetyloacetone:

a) film kapilarny bezwodnej, stopionej substancji

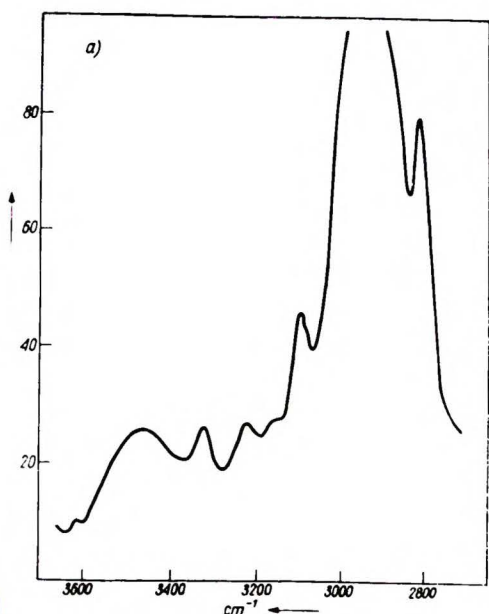
b) i c) ta sama próbka zawierająca różne ilości wody

d) roztwór w  $\text{CCl}_4$  niezawierający wody

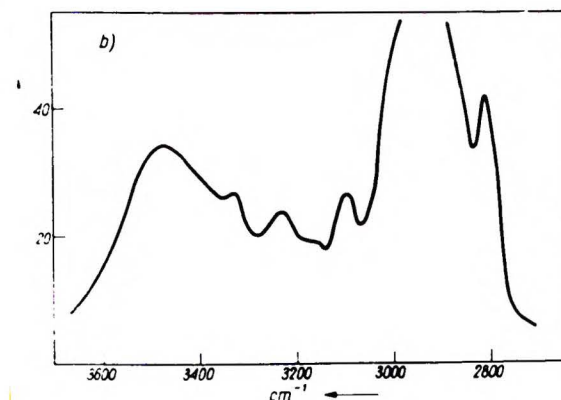
Pryzmat: fluorek litu

Podobne rezultaty otrzymałam w przypadku pozostałych badanych substancji. Tak więc w widmach zupełnie suchych dwuetyloaminoacetyloacetonu (XXXIV), n-propylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu (XXIV) i metylo- $\beta$ -dwuetyloaminowinyloketonu (XVII) powyżej  $3100\text{ cm}^{-1}$  obserwuje się jedynie słabe pasma nadtonów i drgań złożonych (tabl.2). Otrzymane wyniki doświadczalne wskazują zatem wyraźnie na to, że pasma zaobserwowane przez Kazicynę i współpracowników były wywołane obecnością wody w badanych próbkach.

Dodatkowe potwierdzenie stanowią widma III-rz.butylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu (XXX), który ze względu na brak wodoru w pozycji  $\alpha'$  nie może ulegać enolizacji, a mimo to widma wilgotnych roztworów tego związku wykazują obecność wyraźnych pasm powyżej  $3200\text{ cm}^{-1}$ . Intensywność tych pasm, podobnie jak w przypadku dwumetyloaminoacetyloacetonu, jest zależna od ilości wilgoci pochłoniętej przez próbkę (rysunek 2a i b).



Rys. 2a



Rys. 2b

III-rz.butylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketon: a) i b) roztwory w  $\text{CCl}_4$  zawierające różne ilości wody

Na podstawie otrzymanych rezultatów możemy więc przyjąć, że badane przez nas enaminoketony nie są senolizowane w stopniu dostrzegalnym za pomocą spektroskopii w podczerwieni.

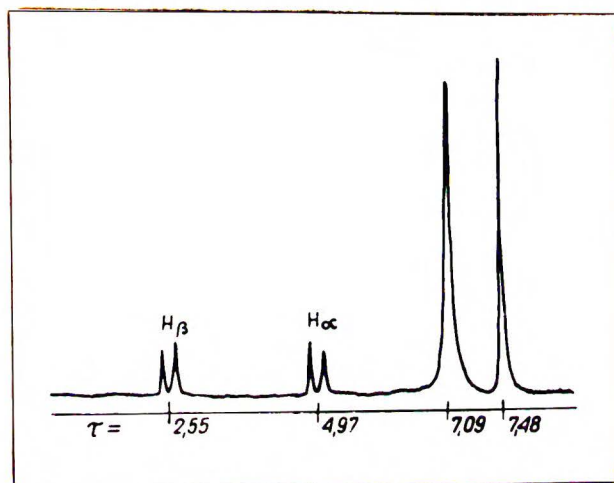
Podobne badania przeprowadziłam w celu potwierdzenia aldehydowej budowy  $\beta$ -dwaalkiloaminoakrolein (XIII, XIV). Wykonałam widma  $\beta$ -dwumetyloaminoakroleiny (XIII) i  $\beta$ -dwuetyloaminoakroleiny (XIV) w zakresie  $2000 \div 3500 \text{ cm}^{-1}$ , stosując pryzmat z fluorku litu. Wbrew przypuszczeniom Willego<sup>55,56)</sup> - który związkom podobnego typu przypisał budowę allenową  $R_2NCH=C=CHOH$  na podstawie widm w nadfiolecie oraz na podstawie barwnej reakcji z  $FeCl_3$  i braku reakcji z 2,4-dwunitrofenylohydrazyną - ani w widmach czystych substancji, ani w widmach roztworów w  $CCl_4$  nie obserwuje się w tym zakresie pasma odpowiadającego grupie OH, natomiast około  $2740$  i  $2810 \text{ cm}^{-1}$  występują dwa znane pasma aldehydowe (rys.33 i 34 w katalogu widm).

Wyniki te zgodne są z poglądem Malhotry i Whitinga<sup>41)</sup>, którzy wykonali widmo w podczerwieni czystej  $\beta$ -dwumetyloaminoakroleiny. Nie podali oni jednak szczegółowych danych a jedynie położenie pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym grupy  $C=O$  oraz dwóch pasm około  $970$  i  $1005 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadających drganiom deformacyjnym poza płaszczyznę winylowych wiązań C-H.

Dodatkowym dowodem potwierdzającym ketonową budowę enaminoketonów jest widmo magnetycznego rezonansu jądrowego metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu<sup>57)</sup>. Widmo MRJ całkowicie senolizowanej cząsteczki  $CH_2=C(OH)-CH=CHN(CH_3)_2$  powinno



zawierać sygnały sześciu różnych rodzajów protonów, a mianowicie: protonów grupy dwumetyloaminowej, czterech rodzajów protonów winylowych i protonu grupy hydroksylowej. W rzeczywistości otrzymane widmo (rys.3) posiada układ sygnałów charakterystyczny dla odmiany ketonowej niezenolizowanej :



Rys.3

Widmo MRJ metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu wykonane w deuterechloroformie

Najbardziej intensywny sygnał przy  $\tau = 7,09$  można bez trudu przypisać grupie  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , zaś dwukrotnie słabszy sygnał przy  $\tau = 7,48$  - protonom grupy  $\text{CH}_3\text{CO}$ . Dublet leżący przy  $\tau = 2,25$  przypisujemy protonom  $\text{H}_\beta$  zaś dublet leżący przy  $\tau = 4,97$  protonom  $\text{H}_\alpha$ . Tak więc kwestię tautomerii keto-enolowej można wyłączyć z dalszej dyskusji.

Oprócz tautomerii keto-enolowej istnieją jednak, zarówno w przypadku enaminoketonów, jak i w przypadku enaminoaldehydów, możliwości innego rodzaju izomerii, a mianowicie izomerii cis-trans i izomerii obrotowej. Pierwszą z tych możliwości eliminuje w zasadzie przedstawione wyżej widmo MRJ metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu, z którego wynika, że badany związek ma konfigurację trans; wskazuje na to dość wysoka

wartość stałej sprzężenia protonów winylowych ( $J_{AB}=12,5\text{Hz}$ )<sup>\*</sup>). Obecności pewnej niewielkiej domieszki odmiany cis nie można wprawdzie całkowicie wykluczyć ze względu na stosunkowo małą czułość pomiarów magnetycznego rezonansu jądrowego jednak - jak to będzie wykazane niżej - okoliczność ta nie odgrywa istotnej roli w dyskusji widm w podczerwieni enamineketonów i enaminealdehydów.

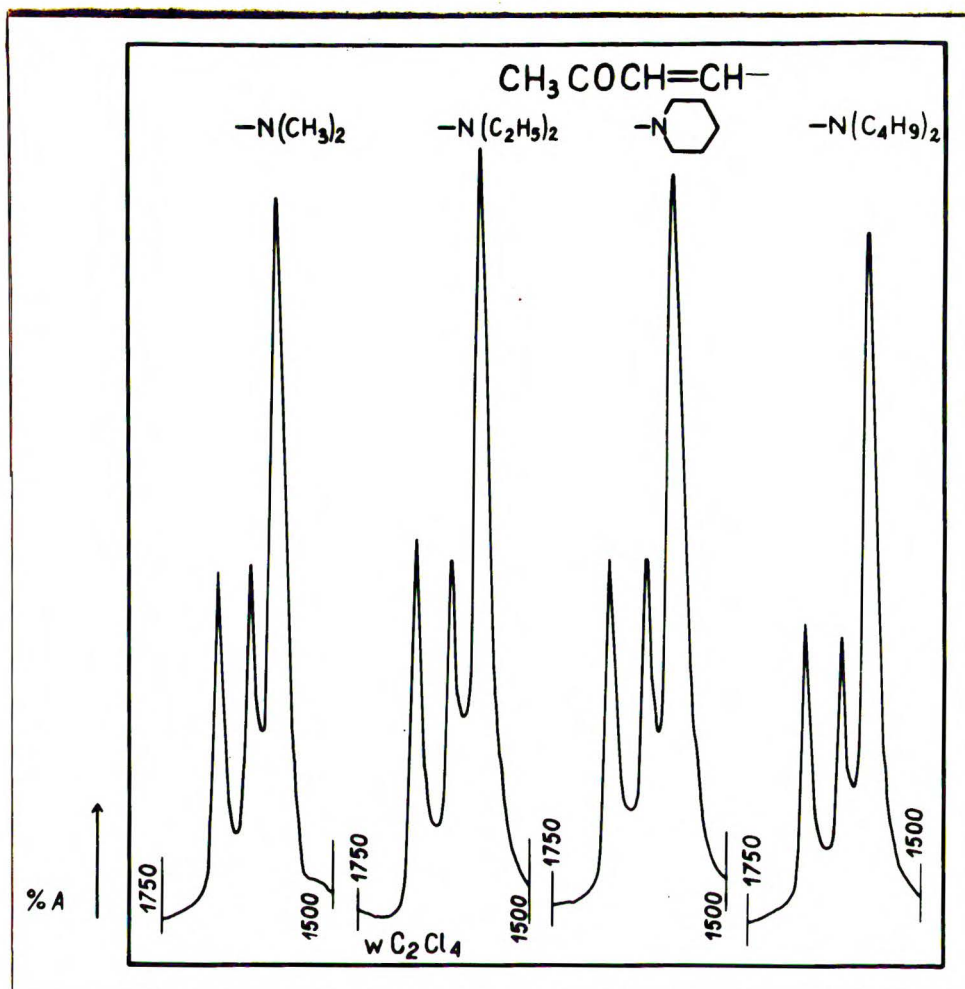
W przeciwieństwie do tautomerii keto-enolowej i izomerii cis - trans, izomeria obrotowa znajduje doświadczalne potwierdzenie w widmach w podczerwieni :

1.

W widmie metyle- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu (XV), rys.35, jak również w widmach metyle- $\beta$ -dwuetyloamino- (XVII), metyle- $\beta$ -piperidyno- (XVIII), metyle- $\beta$ -dwabutyloamino- (XIX), etyle- $\beta$ -dwumetyloamino- (XX), rys.37-40, etyle- $\beta$ -dwuetyloamino- (XXII), rys.42, propyle- $\beta$ -dwumetyloamino- (XXIV), rys.44, izopropyle- $\beta$ -dwumetyloamino- (XXVI), rys.46, izopropyle- $\beta$ -dwuetyloaminowinyloketonów (XXVIII), rys.48 - obok dwóch spodziewanych pasm odpowiadających drganiem rozciągającym grupy C=O i grupy C=C występuje w zakresie  $1500 \div 1750\text{cm}^{-1}$  trzecie, dodatkowe pasmo. (Uwaga: Wymienione rysunki znajdują się w katalogu widm, w końcu pracy.) Intensywność tych pasm jest zbyt duża (rys.4 na s.38), by którekolwiek z nich mogło być spowodowane ewentualną domieszką izomeru cis niewykrywalną za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego.

---

\* ) Podobne wartości mają stałe sprzężenia trans-enaminoketonów z I-rs.grupą aminową ( $J=13\text{Hz}$ )<sup>57)</sup> i II-rs.grupą aminową ( $J=13,3\text{Hz}$ )<sup>58)</sup>, natomiast stałe sprzężenia izomerów cis tych samych związków są dużo niższe i wynoszą odpowiednio:  $J=7\text{ Hz}$ <sup>57)</sup> i  $J=7,4\text{ Hz}$ <sup>58)</sup>.

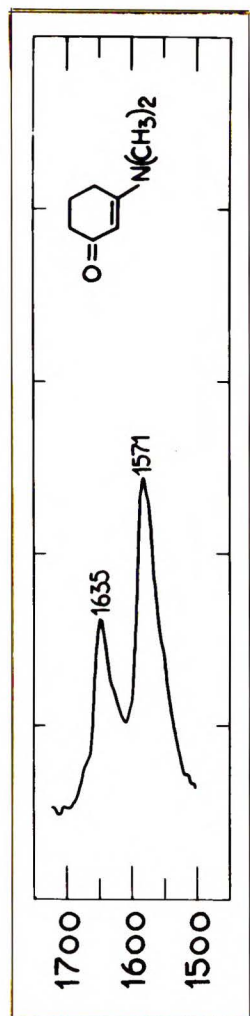


Rys.4 Widma roztworów w  $C_2Cl_4$  : metylo- $\beta$ -  
dwumetyloaminowinyloketonu, metylo- $\beta$ -dwumetyloami-  
nowinyloketonu, metylo- $\beta$ -piperydynowinyloketonu i  
metylo- $\beta$ -dwubutyloaminowinyloketonu

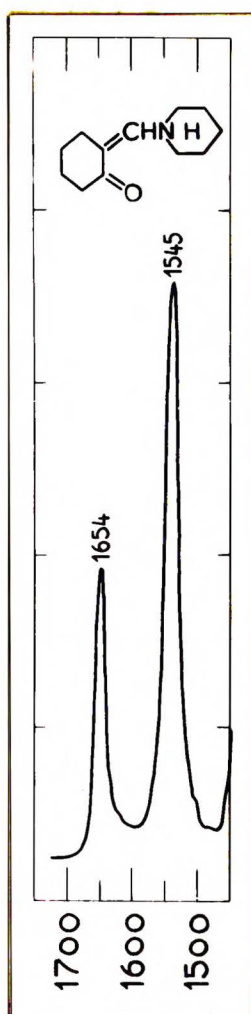
2.

Pasmo to nie występuje w widmach związków o sztywnej strukturze, to jest pochodnych dwahydrorezorcyny i metylenocykloheksanonu (rys.5 i 6 na s.39, tablica 3 na s.40 oraz rys.55-58 w katalogu widm). W zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  w widmach 2-(dwumetyloamino - (XXXV), 2-(piperydino - (XXXVI) i 2-(dwubutyloaminometyleno)cykloheksanonów (XXXVII) oraz w widmie

1-dwumetyloaminocykloheksen-1-onu-3 (XXXVIII) występują tylko dwa pasma, z których pasmo przy wyższych częstościach przypisuje drganiom rozciągającym grupy karbonylowej, zaś pasmo przy niższych częstościach tego samego typu - drganiom grupy C=C \*).



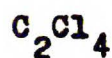
Rys.5



Rys.6

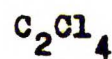
Rys.5

1-(Dwumetyloamino)cycloheksen-1-on-3; roztwór w



Rys.6

2-(Piperydynometyleno)cycloheksanon-1; roztwór w


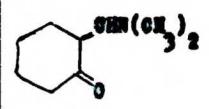
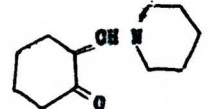
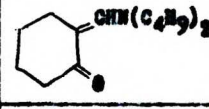
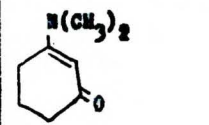


\* ) Jakkolwiek pasma leżące w widmach enaminoketonów w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  odpowiadają niewątpliwie drganiom sprzężonym, to jednak biorąc pod uwagę, że do drgania o wyższej częstości większy wkład wnosi grupa C=O, zaś do drgania o niższej częstości - grupa C=C, pasmo o większych liczbach falowych ze względów praktycznych określa się umownie jako pasmo  $\nu_{C=O}$  zaś drugie z tych pasm jako pasmo  $\nu_{C=C}$ .

Wartości liczb falowych w  $\text{cm}^{-1}$  dla amminoketonów w zakresie drgań wiskających podójnych T A B L I C A 3

Lp.	Związek	Numer porz. związku	Rozpuszczalnik	Stężenie w molach/litr	Grubość warstwy w mm	Pasma absorpcji		
						A $\nu_{\text{C=O}}$ s-cis	B $\nu_{\text{C=O}}$ s-trans	C obydwu konformacji
0	1	2	3	4	5	6	7	8
1	<chem>NC(=O)C(C)C</chem>	XIII	-	-	film	1600 $\frac{1}{2}$ 1620 (bardzo szerokie pasmo)		
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,095	0,065	1668	1625	1585
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,120	0,010	1642	1603	- a)
2	<chem>NC(=O)C(C)C</chem>	XIV	-	-	film	1600 $\frac{1}{2}$ 1610 (bardzo szerokie pasmo)		
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,024	0,065	1662	1617	1571
3	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XV	-	-	film	1662 1633sh	1609	1576
			$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,01	0,75	1677	1625	1592
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,05	0,18	1673	1623	1586
			$\text{CH}_3\text{OH}$	3	0,02	1645	1626	1557
			-	-	-	1633 *)	1603 *)	1577 *)
4	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XVI	-	-	film	1645	1585	1568
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$ b)	0,22	0,05	1656	1583	1574
			$\text{CH}_3\text{OH}$ b)	0,19	0,05	1644	1590	1576
			$\text{CH}_3\text{OH}$	1	0,02	1620	1608	1548 1577sh
5	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XVII	-	-	film	1659	1608	1565
			$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,01	0,75	1672	1616	1580
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,04	0,18	1669	1615	1574
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,08	0,06	1653	1602	1562
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,7	0,02	1637	1619	1548
			$\text{D}_2\text{O}$	0,7	film	-	1618	1510
			-	-	-	1651 *)	1603 *)	1567 *)
6	<chem>CC(=O)C1CCCCC1</chem>	XVIII	-	-	film	1658	1608	1566
			$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,01	0,75	1673	1619	1582
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,03	0,18	1668	1615	1575
			$\text{D}_2\text{O}$	2	film	-	1620	1524
7	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XIX	-	-	film	1658	1607	1566
			$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,01	0,75	1671	1616	1578
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,02	0,18	1666	1614	1573
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,5	0,02	1638	1619	1552
8	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XX	-	-	film	1668 *)	1619 *)	1579 *)
			$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,01	0,75	1660 *)	1614 *)	1570 *)
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,08	0,06	1676	1627	1596
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,08	0,06	1674	1627	1590
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,5	0,02	1633	1608	1570
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,5	0,02	1642	1626	1559
9	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XXI	-	-	film	1640		1564
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,1	0,06	1655		1572
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,08	0,06	1638	1582sh	1562
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,6	0,02	1619		1546
10	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XXII	-	-	film	1657	1614	1587
			$\text{C}_6\text{H}_{14}$	0,01	0,75	1668	1616	1579
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$	0,07	0,06	1668	1618	1576
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,5	0,02	1634	1616	1544
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,06	0,06	1649	1608	1572
11	<chem>CC(=O)C(C)C</chem>	XXIII	-	-	film	1639		1551
			$\text{C}_2\text{Cl}_4$ b)	0,17	0,05	1657	1595sh	1562
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,06	0,06	1636		1550
			$\text{CH}_3\text{OH}$	0,6	0,02	1619		1540

ciąg dalszy Tabeli 3 na stronie 41

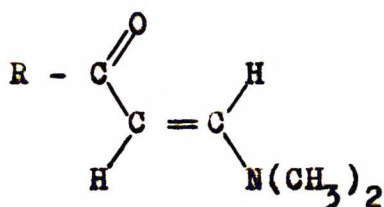
0	1	2	3	4	5	6	7	8
12	$C_3H_7OOCCH = CH(CH_3)_2$	XXIV	- $C_6H_{14}$ $C_2Cl_4$ $CH_3OH$	0,01 0,05 0,8	film 0,75 0,18 0,02	1699 1674 1671 1641	1613ah 1624 1623 1626	1575 1589 1585 1597
13	$C_3H_7OOCCH = CH(CH_3)_2$	XXV	- $C_2Cl_4$ $CH_3OH$	- 0,04 0,3	film 0,22 0,04	1643 1655 1610		1572 1572 1533
14	$(CH_3)_2CHCOCH = CH(CH_3)_2$	XXVI	- $C_6H_{14}$ $C_2Cl_4$ $CH_3OH$ $D_2O$	0,01 0,04 0,8 2	film 0,75 0,18 0,02 film	1660 1672 1668 1645 1630	1612 1616 1621 1627 1630	1578 1587 1582 1563 1521
15	$(CH_3)_2CHCOCH = CH(CH_3)_2$	XXVII	- $C_2Cl_4$ $CH_3OH$ $D_2O$	0,1 0,1 0,6 0,7	film 0,06 0,06 0,02 film	1645 1658 1641 1620 1630ah 1611		1561 1569 1566 1552 1509
16	$(CH_3)_2CHCOCH = CH(C_2H_5)_2$	XXVIII	- $C_6H_{14}$ $C_2Cl_4$ $CH_3OH$	0,01 0,03 0,6	film 0,75 0,18 0,02	1656 1672 1666 1636	1608 1617 1615 1616	1566 1581 1575 1547
17	$(CH_3)_2CHCOCH = CH(C_2H_5)_2$	XXIX	- $C_2Cl_4$ $CH_3OH$	0,09 0,5	film 0,06 0,02	1640 1647 1609		1545 1552 1534
18	$(CH_3)_3COCH = CH(CH_3)_2$	XXX	e) d) $C_2Cl_4$ $CH_3OH$	0,3 3	film film 0,22 0,02	1660 1691 1665 1643		1579 1572 1584 1549 1566ah
19	$(CH_3)_3COCH = CH(C_2H_5)_2$	XXXI	- dioksan $CH_3OH$	0,08 0,3	film 0,45 0,05	1692 1696 1699		1566 1587 1544
20	$(CH_3)_3COCH = CH$ 	XXXII	e) d) $C_2Cl_4$	0,03	film film 0,22	1691 1691 1682		1573 1587 1575
21	$CH_3COCH = C(CH_3)N(CH_3)_2$	XXXIII	e) d) $C_2Cl_4$ $CH_3OH$ $D_2O$	0,03 0,5 0,7	film film 0,22 0,02 film	1618 1632 1691 1611 1972		1547 1544 1553 1534 1505
22	$CH_3COCH = C(CH_3)N(C_2H_5)_2$	XXXIV	- $C_2Cl_4$ $CH_3OH$	0,03 0,7	film 0,22 0,02	1630 1646 1610		1541 1544 1532
23		XXXV	- $C_2Cl_4$ $CH_3OH$ $D_2O$	0,03 0,6 3,3	film 0,18 0,02 film	1690 1699 1690 1627 1557		1551 1597 1519 1477
24		XXXVI	e) d) $C_2Cl_4$ $CH_3OH$ $D_2O$	0,03 1 0,3	film film 0,18 0,02 film	1642 1647 1654 1624 1612		1547 1542 1545 1522 1485
25		XXXVII	- $CH_3OH$	0,8	film 0,04	1647 1622		1542 1509
26		XXXVIII	e) d) $C_2Cl_4$ $CH_3OH$ $D_2O$	0,09 1 0,4	film film 0,06 0,02 film	1607 1606 1635 1594 1580		1545 1545 1571 1542 1505

- a) Pasma o zbyt małej intensywności, aby można było określić jego położenie  
 b) Widna wykonana za pomocą przyrządu z filtrami ugnia  
 c) Zawieszona w oleju parafinowym  
 d) Substancja krystaliczna stopiona

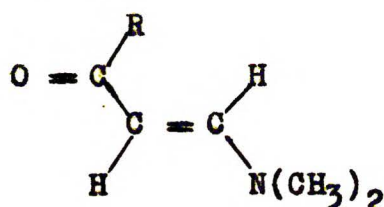
e) Filma RAMANA

3.

W przypadkach gdy występuje pasmo dodatkowe, jego intensywność jest odwrotnie proporcjonalna do objętości podstawników w położeniach  $\alpha'$  i  $\beta$  (patrz wzór na s.29). Można to wytłumaczyć w ten sposób, że - jak wynika z modeli Stuarta-Briegleba - z dwu najbardziej prawdopodobnych, płaskich konformacji s-cis i s-trans omawianych związków pierwsza jest wolna od przeszkód przestrzennych, natomiast w drugiej podstawniki  $\alpha'$  i  $\beta$  odpychają się wzajemnie.



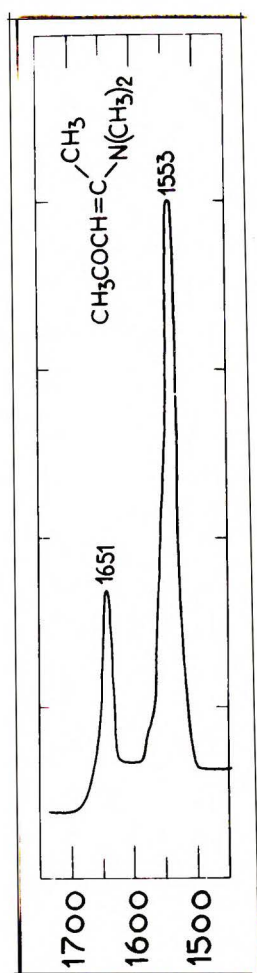
s-cis



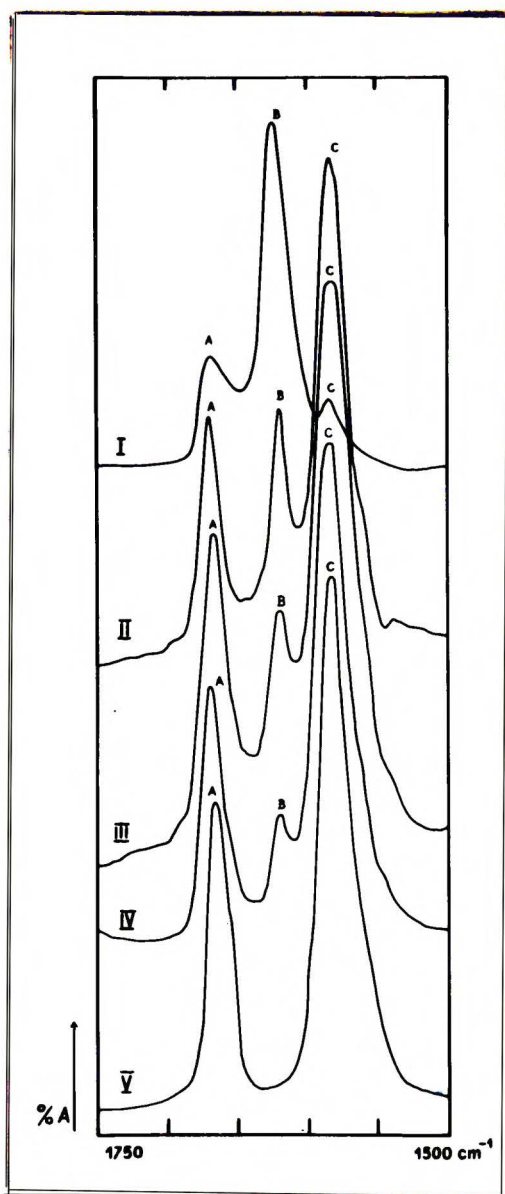
s-trans

W przypadkach gdy  $\alpha' = \beta = \text{H}$  (pochodne akroleiny, odpychanie jest niewielkie, że również i odmiana konformacyjna s-trans jest całkowicie płaska, przy czym ze względu na większą wartość jej energii mezomerii w porównaniu z izomerem s-cis<sup>8-10)</sup> można oczekiwać, że będzie ona przeważała w mieszaninie konformerów. W miarę wzrostu objętości podstawników  $\alpha'$  i  $\beta$  odpychanie pomiędzy nimi w odmianie s-trans zwiększa się powodując stopniowe wychylanie się grupy C=O z płaszczyzny podwójnego wiązania C=C, co pociąga za sobą pewną utratę energii mezomerii. W granicznym przypadku gdy  $\alpha' = (\text{CH}_3)_3\text{C}$  lub  $\beta = \text{CH}_3$ , przeszkody przestrzenne w odmianie s-trans są tak duże, że cząsteczka mogłaby istnieć tylko w odmianie gauche; to spowodowałoby jednakże bardzo znaczną utratę energii mezomerii, toteż przejście w odmianę

gauche praktycznie nie dochodzi do skutku i cząsteczka istnieje tylko w alternatywnej płaskiej odmianie s-cis. Ilustracją tych rozważań są podane niżej widma. Na rys.7 przedstawiono widmo  $\beta$ -dwumetyloaminoacetyloacetonu ( $\beta = \text{CH}_3$ ; XXXIII) w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$ , w którym obserwujemy tylko dwa pasma, i na rys.8 pokazano widma ilustrujące zależność pomiędzy intensywnością środkowego pasma B a objętością podstawnika  $\alpha'$ .



Rys.7



Rys.8

Rys.7

Dwumetyloamino-  
acetyloaceton

(roztwór w  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ )

Rys.8

(I)  $\beta$ -Dwumetyloamino  
winyloaldehyd

(II) Metylo- $\beta$ -dwumetylo-  
aminowinyloketon

(III) Propylo- $\beta$ -dwumetylo-  
aminowinyloketon

(IV) Izopropylo- $\beta$ -dwumetylo-  
aminowinyloketon

(V) III-rz. butylo- $\beta$ -  
dwumetyloaminowinyloketon

(roztwory w  $\text{C}_2\text{Cl}_4$ )

Ponieważ intensywność tego pasma zmniejsza się w miarę wzrostu objętości grupy znajdującej się w położeniu  $\alpha'$  w szeregu



H-, CH<sub>3</sub>-, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>-, III-rz.C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>- - pasmo to przypisuję drganiom rozciągającym grupy C=O odmiany s-trans, natomiast pasmo A tego samego typu drganiom grupy C=O odmiany s-cis. Pasma C traktuję jako pokrywające się pasma drgań rozciągających grupy C=C obydwu konformerów.



Dodatkowym argumentem potwierdzającym słuszność powyższego przyporządkowania pasm A,B,C są zmiany intensywności tych pasm zachodzące w widmach Ramana metylo-β-dwumetyloamino- (XV), metylo-β-dwuetyloamino- (XVII) i etylo-β-dwumetyloaminowinyloketonów (XI), co bardziej szczegółowo zostanie omówione w Części B niniejszej pracy.

#### 4.

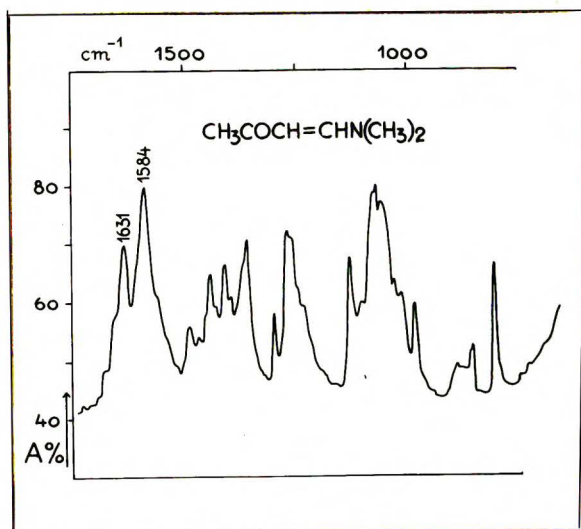
Następnym faktem, potwierdzającym występowanie izomerii obrotowej w badanych związkach, jest upraszczanie się ich widm po krystalizacji. Wszystkie zbadane enaminoketony, w których widmach występuje w zakresie 1500 ÷ 1750 cm<sup>-1</sup> dodatkowe pasmo, są w temperaturze pokojowej gęstymi, oleistymi cieczami. Związków tych dotychczas nie udawało się otrzymać w postaci krystalicznej. Ponieważ jednak upraszczanie się widm po zakryształowaniu preparatu jest niezwykle ważnym kryterium występowania izomerii obrotowej<sup>59)</sup>, podjęłam wiele prób wywołania krystalizacji badanych związków. Po bardzo starannym oczyszczeniu przez wielokrotną destylację udało się doprowadzić do zakryształowania trzy spośród nich i wykonać ich widma w temperaturach równych lub niższych od 0°. Są to :

- metylo-β-dwumetyloaminowinyloketon (XV),
- etylo-β-dwumetyloaminowinyloketon (XX),
- izopropilo-β-dwuetyloaminowinyloketon (XXVIII).

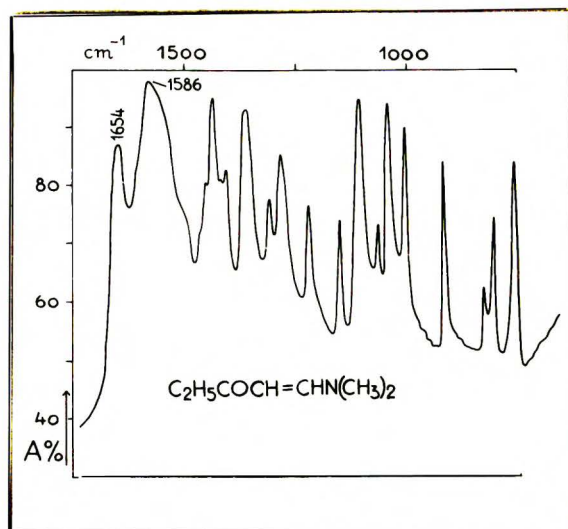
Widma dwóch pierwszych z tych substancji zostały podane na rysunkach 9 a,b - obok zaś dla porównania pokazano widma ciekłych substancji (rys.9 c,d). Z widma metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu znikają po krystalizacji następujące pasma: 1662, 1183, 963, 842 i 764  $\text{cm}^{-1}$  (rys.9 na s.46). Z powyżej przedstawionych rozważań (s.44) wynika, że pasmo przy 1662  $\text{cm}^{-1}$  (pasmo A) odpowiada grupie karbonylowej odmiany s-cis; pasmo około 764  $\text{cm}^{-1}$  można przyjąć jako empiryczną częstość odmiany s-cis, ponieważ występuje ono w widmach wszystkich tych związków, które zawierają tę odmianę (patrz poniższe zestawienie):

Nr związku	Z w i ą z e k	s-cis
		$\text{cm}^{-1}$
XV	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	764
XVII	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	769
XVIII	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHN}$ 	760
XIX	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$	762
XX	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	761
XXII	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	765
XXIV	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	765
XXVI	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH} = \text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	774
XXVIII	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH} = \text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	776
XXX	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH} = \text{CHN}(\text{CH}_3)_2$	781
XXXI	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH} = \text{CHN}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	781
XXXII	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH} = \text{CHN}$ 	780

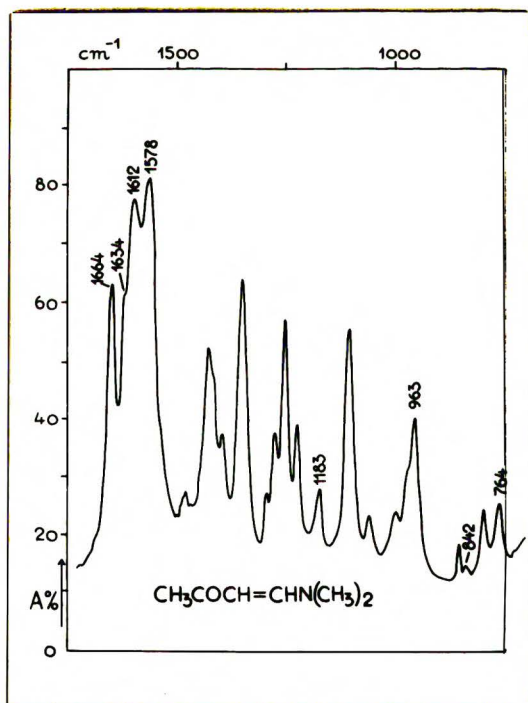
Zniknięcie tego pasma oraz pasma 1662  $\text{cm}^{-1}$  świadczy o tym, że przy krystalizacji omawianego związku tworzy się odmiana s-trans.



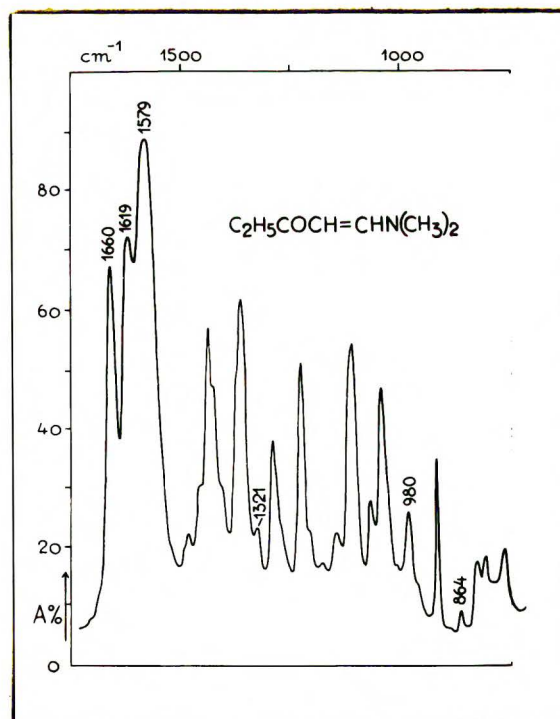
Rys. 9a



Rys. 9b



Rys. 9c



Rys. 9d

- a) i b) widma metyle- (IV) i etylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonów (XX) w stanie krystalicznym;
- c) i d) widma tych samych próbek po stopieniu.

Natomiast etylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketon (XI) krystalizuje odwrotnie, najprawdopodobniej w odmianie s-cis, ponieważ w widmie kryształów tej substancji pozostają pasma 1660 i  $762\text{ cm}^{-1}$ , a giną 1619, 1321, 980 i  $868\text{ cm}^{-1}$ .

Na marginesie warto odnotować fakt zniknięcia pasma  $980\text{cm}^{-1}$ , odpowiadającego niewątpliwie drganiom wahającym winylowych wiązań C-H. Ponieważ nie można podać żadnej przekonującej przyczyny, dla której tego typu drgania miałyby zanikać wraz ze zmianą stanu skupienia, należy założyć, że mamy tu do czynienia z przesunięciem tego pasma w stronę wyższych częstości do  $1006\text{ cm}^{-1}$  spowodowanym najprawdopodobniej tym, że w kryształach zawierających równolegle upakowane, płaskie cząsteczki odmiany s-cis, zwiększa się efektywna stała siłowa drgań poza płaszczyzną. Pewnym potwierdzeniem tej hipotezy może być fakt, że etylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketon krystalizuje w postaci cienkich blaszek.

Trzeci z sakrytalizowanych związków, izopropylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketon (XXVIII), krystalizuje również najprawdopodobniej w odmianie s-cis, ponieważ z widma kryształów znika pasmo  $1608\text{ cm}^{-1}$ , a pasma  $1656$  i  $776\text{ cm}^{-1}$  są jedynie nieznacznie przesunięte.

W wyraźnej sprzeczności z przyjętą wyżej interpretacją zjawiska występowania dodatkowego pasma w widmach enamino-ketonów, opartą na izomerii obrotowej, stał fakt znikania tego pasma z widm tych związków, w których winylowe atomy wodoru zastąpiono atomami deuteru. (Rys.36, 41, 43, 45, 47, 49 w katalogu widm oraz tablica 3 na s.40 i 41). Fakt ten

mógłby bowiem być zrozumiany jako wskazówka, że przyczyną obserwowanego zjawiska jest rezonans Fermiego pomiędzy drganiem rozciągającym grupy karbonylowej a pierwszą harmoniczną drgań deformacyjnych winylowych wiązań C-H lub odpowiednim drganiem złożonym, w którego skład wchodziłyby te właśnie drgania.

Jak wiadomo, rezonans Fermiego może zachodzić wówczas kiedy w pobliżu poziomu drgania podstawowego (np. grupy karbonylowej) znajduje się poziom nadtonu o tej samej symetrii <sup>60</sup>). Następuje wtedy wzmocnienie intensywności nadtonu kosztem intensywności pasma podstawowego z jednoczesnym rozsunieniem obydwu poziomów o pewną wielkość  $\chi$ , którą można określić wzorem <sup>61,62</sup>);

$$\chi = \left\{ \Delta^2 + 4 \left[ (H')_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} \right]^2 \right\}^{1/2}$$

gdzie

$\chi$  - rozszczepienie

$\Delta$  - różnica energetyczna pomiędzy niezakłóconymi poziomami

$(H')_{\mathbf{v}\mathbf{v}'} = \int U_{\mathbf{v}'} H' U_{\mathbf{v}} d\tau$  - element macierzowy operatora zaburzenia.

Nowe położenia poziomów nadtonu i grupy karbonylowej określa wzór:  $E_{1,2} = E_0 \pm \frac{\chi}{2}$ , z tym, że znak poprawki określany jest ich względnym położeniem, to znaczy, że poziom wyższy przesuwają się jeszcze bardziej w górę, a niższy - w dół. Obniżenie poziomu podstawowego (np. przez zamianę odpowiednich atomów wodoru na atomy deuteru) tego drgania, którego nadton wchodzi w rezonans z drganiem grupy karbonylowej, a

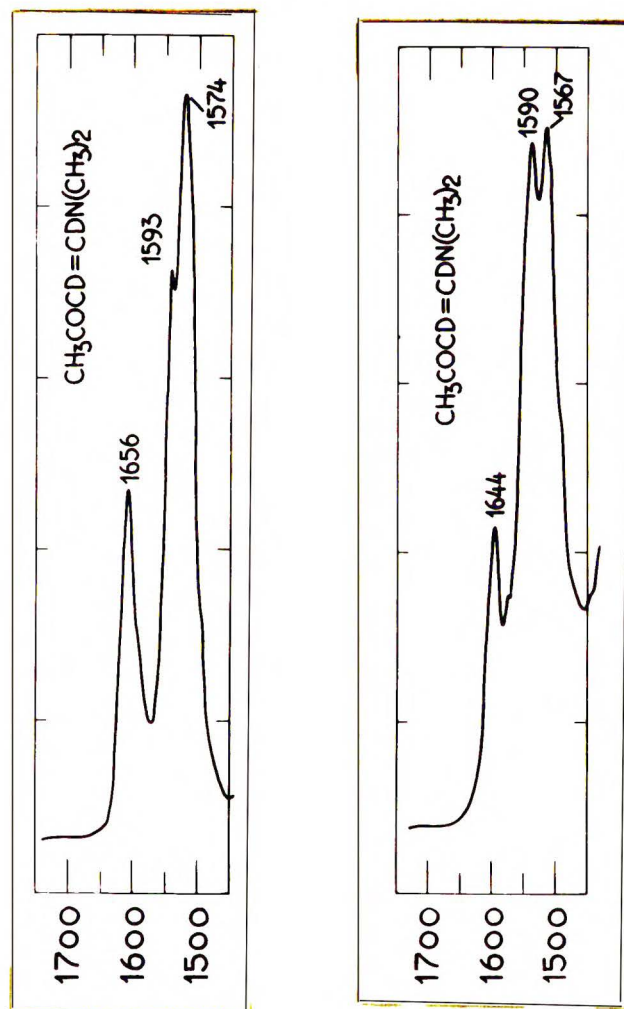
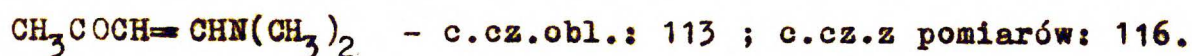
tym samym odsunięciu poziomu nadtonu od poziomu odpowiadającego grupie karbonylowej - powoduje zanik rezonansu Fermiego (63-66).

W rozpatrywanych przezemnie przypadkach sprawa pozornie tak właśnie się przedstawiała, jednakże interpretacja pochodzenia dodatkowego pasma, oparta na rezonansie Fermiego, stała w wyraźnej sprzeczności z wynikami krystalizacji i zależnością pomiędzy intensywnością pasma B a objętością podstawników  $\alpha'$  i  $\beta$  (omówioną w punkcie 3 na s.42). W tej sytuacji zbadałam powtórnie widma kilku substancji deuterowanych, stosując pryzmat z fluorku wapniowego, który w zakresie  $1500 \pm 1700 \text{ cm}^{-1}$  posiada kilkakrotnie lepszą rozdzielczość od zwykle stosowanego pryzmatu z chlorku sodowego. W tych warunkach udało się stwierdzić, że pasmo B nie zanika, lecz przesuwają się bardzo znacznie pod wpływem deuterowania w stronę niższych częstości tak, że przy stosowaniu zazwyczaj używanej optyki z chlorku sodowego zlewa się ono z pasmem C i praktycznie nie może być zaobserwowane.

W widmach związków XVI i XXIII, wykonanych na pryzmacie z fluorku wapniowego, pasmo B wyodrębnia się (patrz rys.10 na s.50 oraz tabl.3 na s.40) i, podobnie jak w widmach związków niedeuterowanych w zakresie  $1500 \pm 1750 \text{ cm}^{-1}$ , znów obserwujemy trzy pasma. Na podstawie przytoczonych faktów można zatem odrzucić rezonans Fermiego jako ewentualną przyczynę występowania pasma B w widmach enaminoketonów.

Powodem nie są również efekty asocjacyjne, ponieważ względna intensywność tego pasma - oceniona przez porównanie z innymi pasmami w widmach wykonanych w tych samych warunkach -

nie ulega zmianie w zakresie stężeń od  $1 \cdot 10^{-1}$  do  $8 \cdot 10^{-3}$  mola/litr. Ponadto badania kriometryczne metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu (XV) wykazały, że związek ten nie tworzy asocjatów w roztworze benzenowym :



Rys.10a

Rys.10b

Rys.10

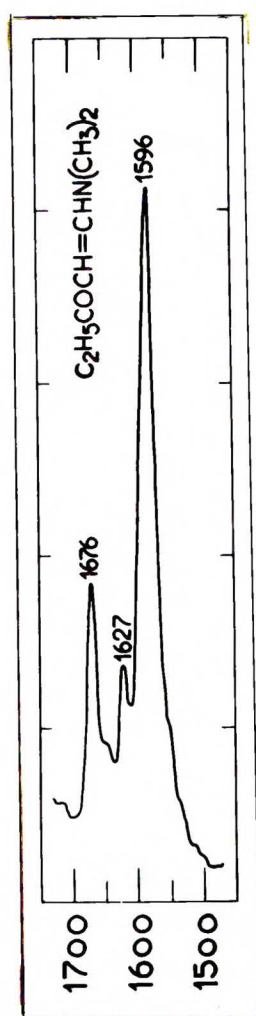
Widma metylo- $\beta$ -dwumetyloamino- $\alpha,\beta$ -dwudeuterowinyloketonu wykonane przy pomocy pryzmatu  $\text{CaF}_2$

a) roztwór w  $\text{C}_2\text{Cl}_4$

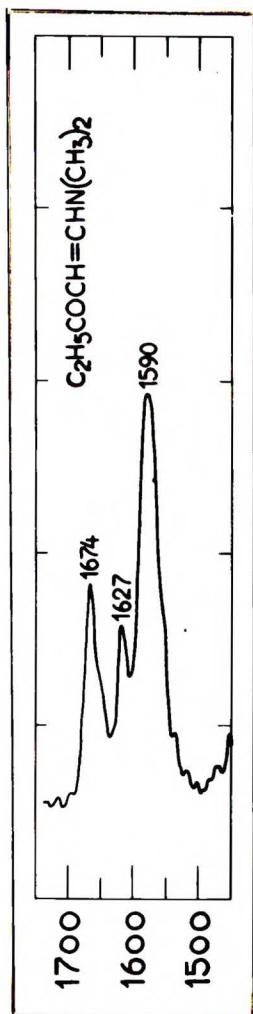
b) roztwór w  $\text{CH}_3\text{CN}$

W dwóch przypadkach, a mianowicie metylo- $\beta$ -dwubutyloaminowinyloketonu (XIX) i metylo- $\beta$ -piperydynowinyloketonu (XVIII) zbadałam również wpływ temperatury na intensywność pasm A, B, C w zakresie  $20 \div 180^\circ$  w pierwszym przypadku i  $20 \div 100^\circ$  - w drugim. Okazało się jednak, że nawet w tak

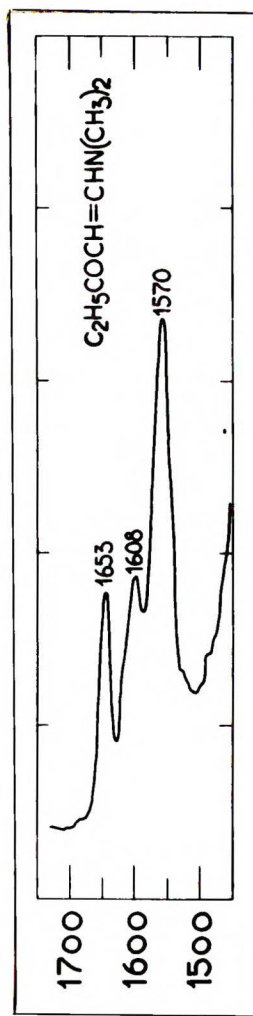
szerokim interwale temperatur względna intensywność tych pasm pozostaje niezmienną. Ten fakt, jak również wyraźny wpływ polarności środowiska na intensywność (rys.11) i położenie dodatkowego pasma B (tabl.3, na s.40), pozwalają wykluczyć "gorące przejście" (hot transition) jako ewentualną przyczynę istnienia tego pasma, ponieważ rozszczepienia powstające w wyniku przejść wibracyjnych rozpoczynających się z poziomów wzbudzonych ("upper-stage transitions") powinny w zasadzie wykazywać znaczną zależność intensywności od temperatury i dającą się pominąć zależność od rodzaju rozpuszczalnika. 67)



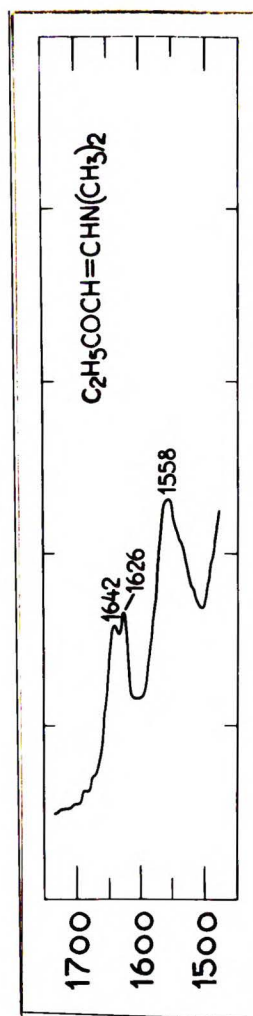
Rys.11a



Rys.11b

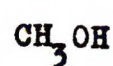
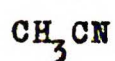
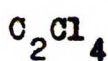
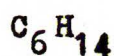


Rys.11c



Rys.11d

Widma etylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu w roztworze:





Należy dodać, że brak zależności intensywności od temperatury często uważany jest również jako argument przeciwko istnieniu izomerii obrotowej. Nie jest to jednak argument rozstrzygający; znane są liczne przypadki izomerii obrotowej, w których równowaga konformacyjna nie zależy w dostrzegalnym stopniu od temperatury. Bardziej szczegółową dyskusję tego problemu przeprowadzono w Części B niniejszego rozdziału.

### Wpływ rozpuszczalników

Oprócz widm czystych substancji wykonałam widma badanych związków w kilku rozpuszczalnikach o różnej polarności :

$C_6H_{14}$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $CH_3ON$ ,  $CH_3OH$  i  $D_2O$ . Pomiaru te miały na celu:

1. Zbadanie wpływu środowiska na położenie równowagi w mieszaninie izomerów obrotowych. W trakcie wykonywania tego fragmentu badań wykryłam interesującą, nie notowaną dotychczas w literaturze anomalię polegającą na przesunięciu pasma przyporządkowanego grupie  $C=O$  odmiany quasi-s-trans w kierunku wyższych częstości pod wpływem niektórych rozpuszczalników polarnych. Problem ten również omówię w punkcie: ad 1.
2. Sprawdzenie, czy w przypadku związków o tak silnie wyrażonej mezomerii, jakimi są badane przezemnie enaminketony, można rozstrzygnąć na podstawie przesunięć pasm przy zmianie rozpuszczalnika, które z pasm w zakresie  $1500 \pm 1750 \text{ cm}^{-1}$  odpowiada drganiom grupy  $C=O$ , a które  $C=C$ .

ad 1.

Z otrzymanych przezemnie rezultatów wynika (patrz rys.11 na

s.51), że w rozpuszczalnikach niepolarnych, takich jak: heksan czy czterochloroetylen, równowaga przesuwana się w stronę mniej polarnego izomeru s-cis, natomiast w rozpuszczalnikach polarnych ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ) zwiększa się zawartość bardziej polarnego izomeru s-trans. Zważywszy, że cząsteczka enaminoketonu może być w środowisku polarnym solwatowana zarówno przy tlenie, jak i przy azocie  $\text{O}=\overset{\delta^-}{\text{C}}-\text{C}=\overset{\delta^+}{\text{C}}-\text{N}$ , przesunięcie równowagi w stronę odmiany s-trans zarówno w alkoholu, jak i w acetonitrylu, jakkolwiek ładunki na wolnych końcach biegunów cząsteczek tych rozpuszczalników mają przeciwne znaki.

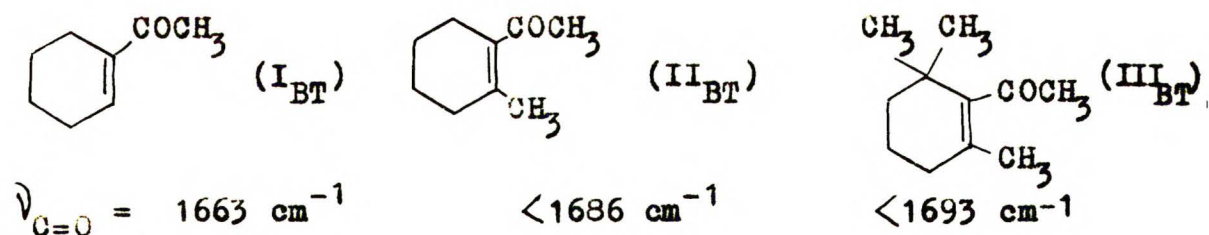
Jak wynika z już przedstawionych rozważań (s.43,44) zarówno pasmo A, jak i pasmo B odpowiadają drganiom rozciągającym grup karbonylowych. Należałoby zatem oczekiwać jednakowego wpływu rozpuszczalników na położenie tych pasm. Tak jednak nie jest. Przy przejściu od roztworu heksanowego poprzez czterochloroetylen, acetonitryl do metanolu - położenie pasma A zgodnie z oczekiwaniami ulega stopniowemu przesunięciu w stronę mniejszych liczb falowych (tabl.3 na s.40). Pasma B przesuwana się do niższych częstości jedynie w czterochloroetylenie i acetonitrylu, natomiast w metanolu i ciężkiej wodzie położenie tego pasma ulega nieoczekiwanej podwyższeniu o 8 do 18  $\text{cm}^{-1}$  w porównaniu z roztworem w acetonitrylu i, w porównaniu z wartością otrzymaną w przypadku roztworu w heksanie, o 1 do 3  $\text{cm}^{-1}$ . Wytłumaczenie tej nieregularności, nie mającej żadnej analogii w literaturze, jest trudne. Obecnie mogę wysunąć jedynie pewne hipotezy, co do przyczyn obserwowanego zjawiska, natomiast dokładne jego

wyjaśnienie będzie przedmiotem moich dalszych badań.

Jedna z hipotez opiera się na założeniu, że pasma B nie odpowiada czyste drganie rozciągające grupy karbonylowej, lecz drganie zmieszane, którego drugą składową stanowi drganie zginające grupy C=O. Biorąc pod uwagę, że wytworzenie wiązań wodorowych podwyższa częstość drgań deformacyjnych grupy C=O, zaś obniża częstość drgań rozciągających, można założyć, że w enaminketonach ten pierwszy efekt przeważa, w wyniku czego następuje podwyższenie częstości pasma B. Pewnym potwierdzeniem tej hipotezy może być fakt, że anormalną wrażliwość na metanol pasma  $\nu_{C=O}$  (s-trans) obserwujemy tylko w widmach tych związków, w których dzięki skręceniu cząsteczek istnieją - z punktu widzenia wymogów symetrii - przesłanki zmieszania tych dwóch rodzajów drgań; natomiast w przypadku cząsteczek płaskich (np. pochodne dwuhydrorezorcyny lub akroleiny) drgania te zachodzą w płaszczyznach prostopadłych i w związku z tym są całkowicie niezależne, toteż z rozpatrywanego punktu widzenia należałoby oczekiwać normalnej wrażliwości pasma  $\nu_{C=O}$  na działanie  $CH_3OH$  i  $D_2O$ , to znaczy przesunięcia pod wpływem alkoholu w stronę niższych częstości, co rzeczywiście się obserwuje (tabl.3 na s.40).

Druga hipoteza opiera się na następującym założeniu : odmiana s-trans, nawet nieznacznie skręcona nie jest odmianą swobodną przestrzennie, jednakże dalsze skręcenie prowadzące do całkowicie pozbawionej zawady przestrzennej odmiany gauche byłoby niekorzystne, ponieważ pociągałoby za sobą zbyt dużą utratę energii rezonansu.

Sytuacja zmienia się zasadniczo w momencie rozpuszczenia substancji w rozpuszczalniku polarnym takim, jak woda czy metanol, ponieważ wówczas utrata energii mezomerii, spowodowana przejściem odmiany s-trans w odmianę gauche, może być skompensowana przez energię solwatacji. Takie przejście od układu sprzężonego do układu, w którym grupy C=O i C=C są silnie skręcone względem siebie (a więc są sprzężone w mniejszym stopniu), powinno spowodować podwyższenie częstości grupy karbonylowej, analogiczne do zaobserwowanego przez Braude'a i Timmonsa <sup>13)</sup> w widmach związków II<sub>BT</sub> i III<sub>BT</sub>, w których grupa karbonylowa na skutek zawady przestrzennej spowodowanej obecnością grup metylowych przy sąsiednich atomach węgla, zostaje wypchnięta z płaszczyzny wiązania podwójnego.



Obserwowane przez nas zjawisko anormalnego zachowania się pasma  $\nu_{C=O}$  s-trans w roztworach alkoholowych i wodnych byłoby zatem wynikiem dwóch przeciwstawnych efektów :  
 podwyższenia częstości tego pasma spowodowanego przejściem odmiany s-trans w odmianę gauche i jednoczesnego obniżenia pod wpływem alkoholu, przy czym pierwszy z tych efektów przeważa.

ad 2.

Jeśli chodzi o następny z wymienionych problemów, to wydaje się, że ma on szersze znaczenie, gdyż łączy się z możliwością

przydatności znanej metody identyfikacji pasm absorpcji na podstawie zmienności ich pozycji w rozpuszczalnikach o różnej polarności. Istota tej metody, opracowanej przez Bellamy'ego, Hallama i Williamsa (68,69) i nazywanej w skrócie metodą BHW, sprowadza się do twierdzenia, że pasma absorpcji odpowiadające grupom bardziej polarnym wykazują większą zmienność pozycji pod wpływem zmiany polarności środowiska od pasm grup niepolarnych. Wyniki otrzymane w niniejszej pracy pozwalają stwierdzić, że bezkrytyczne stosowanie tej metody może doprowadzić do błędnych interpretacji odnośnie do przyporządkowania pasm absorpcji poszczególnym grupom funkcyjnym. Z otrzymanych przez siebie rezultatów wynika, że w przypadku związków o silnie wyrażonej niezomerii stosowanie metody Bellamy'ego prowadzi do sprzeczności, ponieważ wymaga zmiany interpretacji poszczególnych pasm w sposób najsupełniej przypadkowy, nie tylko w obrębie danej grupy związków, ale niekiedy również przy zmianie rozpuszczalnika. Bardzo dobrze ilustruje to poniższe zestawienie :

w związkach XIX, XXVIII i XXXI-XXXIV bardziej wrażliwe na działanie rozpuszczalników jest pasmo A ( $\nu_{C=O}$ ), natomiast w związkach XV, XVIII, XX, XXX, XXXV, XXXVII o d w r o t - n i e - silniej reaguje pasmo C ( $\nu_{C=C}$ ). W widmach związków XVII, XXII, XXIV, XXVI, XXXVI i XXXVIII (tabl.3 na s.40) obydwa te pasma reagują w różnych rozpuszczalnikach w różny sposób.

Tak więc opracowana przez Bellamy'ego, Hallama i Williamsa metoda identyfikowania nieznanych częstości nie ma znaczenia uniwersalnego. Sądzę, że jej znaczenie ogranicza się

do tych przypadków, kiedy z góry można założyć, że drganie, które ma być zidentyfikowane nie jest sprężone w istotnym stopniu z żadnym innym, którego pasmo mogłoby wystąpić w tym samym zakresie widmowym. W przeciwnym razie wynik doświadczalny - wskazujący na to, że jedno z pasm jest bardziej wrażliwe na działanie rozpuszczalników - nie ma jednoznacznej wymowy, ponieważ może oznaczać: albo że pasmo to odpowiada izolowanym drganiom tej spośród rozpatrywanych grup, która rzeczywiście silniej reaguje z rozpuszczalnikami, albo że drgania te są tak silnie sprężone, że tracą swoją indywidualność i stają się mało charakterystyczne. W tym drugim przypadku większa lub mniejsza wrażliwość na działanie rozpuszczalników nic nie mówi o związku pasma z daną grupą funkcyjną. Wydaje się, iż odróżnienie tych przypadków jedynie na podstawie zmian widmowych zachodzących pod wpływem rozpuszczalników jest niemożliwe.

Zastrzeżenia co do wartości wyników uzyskiwanych metodą BHW w odniesieniu do układów mezomerycznych wyraził już Hallam w artykule umieszczonym w monografii M. Daviesa <sup>70)</sup>, jednakże w tej samej pracy Hallam przytacza bez komentarza krytycznego przykład interpretacji widm na podstawie kryterium rozpuszczalnikowego w przypadku tak wyraźnie mezomerycznych substancji jak N-metylopirydony. Chodzi tu o pracę Bellamy'ego i Rogascha <sup>71)</sup>, którzy w widmie N-metylo-2-pirydonu przypisali pasmo przy wyższych częstościach ( $1667 \text{ cm}^{-1}$ ) \*)

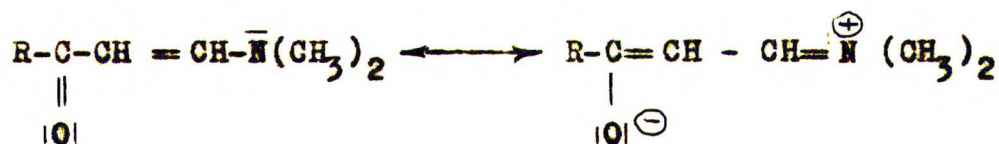
---

\*) Podane wartości odnoszą się do roztworów w dioksanie.

drzaniom grupy karbonylowej, zaś dublet 1603, 1594  $\text{cm}^{-1}$  \*)  
 - drzaniom grupy  $\text{C}=\text{C}$ . Natomiast w N-metylo-4-pirydonie  
 odwrotnie: pasmo występujące przy wyższych częstościach  
 ( $1644 \text{ cm}^{-1}$ ) przypisali grupie  $\text{C}=\text{C}$ , zaś pasmo przy niższych  
 częstościach ( $1595 \text{ cm}^{-1}$ ) - grupie  $\text{C}=\text{O}$ . Wydaje się, że powyż-  
 sze przyporządkowania są pozbawione wartości, gdyż niewątpli-  
 wie mamy tu do czynienia z daleko posuniętym wyrównaniem wią-  
 zań podwójnych i pojedynczych, np. :



które podobnie jak w przypadku enaminoketonów



powoduje, że energia drgań nie jest zlokalizowana w poszcze-  
 gólnych fragmentach dwuatomowych, a tym samym, że rozpusz-  
 czalniki - solwując grupę najbardziej polarną - mogą po-  
 średnio wywierać silny wpływ na drzania innych fragmentów  
 cząsteczki.

Identyczne zastrzeżenia nasuwają się również w związku z  
 pracami Katrizky'ego i współpracowników, którzy kryterium  
 rozpuszczalnikowe wykorzystali do odróżnienia pasm  $\nu_{\text{C}=\text{O}}$  i

---

\*) Rozszczepienie tego pasma jest spowodowane rezonansem  
 Fermiego.

$\nu_{C=C}$  w widmach treponów i pironów 72,73).

Na zakończenie Części A omówię kilka regularności zaobserwowanych w widmach badanych związków. \*)

Pasmo A ( $\nu_{C=O}$  odmiany s-cis) wykazuje dobrą stałość w każdej grupie związków o podobnej budowie niezależnie od tego jaki podstawnik jest związany z azotem: w niedeuterowanych dwualkiloaminowych<sup>ch</sup> pochodnych ketoaldehydów i aldehydoaldehydów o łańcuchu prostym XIII, XIV, XV, XVII-XX, XXII, XXIV, XXVI, XXVIII, XXX i XXXII  $\nu = 1668 \pm 6 \text{ cm}^{-1}$  w ich  $\alpha, \beta$ -dwudeuteropochodnych XVI, XXI, XXIII, XXV, XXVII, XXIX  $\nu = 1653 \pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . W pochodnych acetyloacetonu XXXIII i XXXIV  $\nu = 1651 \div 1646 \text{ cm}^{-1}$ , w dwualkiloaminowych pochodnych metylenocykloheksanonu XXXV i XXXVI  $\nu = 1659 \div 1654 \text{ cm}^{-1}$ .

Natomiast pasma B ( $\nu_{C=O}$  odmiany quasi s-trans) i pasmo C ( $\nu_{C=C}$ ) występują zawsze od 6 do 16  $\text{cm}^{-1}$  wyżej w widmach dwumetyloaminowych pochodnych w porównaniu ze związkami zawierającymi inne rodniki alkilowe związane z azotem. Tak więc w XIII, XV, XXI, XXIV, XXVI, XXX  $\nu_{C=O} = 1624 \pm 3 \text{ cm}^{-1}$ , zaś  $\nu_{C=C} = 1586 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$ , podczas gdy w XIV, XVII-XIX, XXII, XXVIII i XXXII \*\*\*)  $\nu_{C=O} = 1616 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  i  $\nu_{C=C} = 1574 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$ .

W deuterowanych pochodnych odpowiednie wartości  $\nu_{C=C}$  wynoszą  $1570 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$  dla związków XVI, XXI, XXV i XXVII zaś  $1557 \div 1552 \text{ cm}^{-1}$  dla XXIII i XXIX.

\*) Wszystkie podane wartości odnoszą się do roztworów w czterochloretylenie.

\*\*\*) Pasmo B w widmie tego związku nie występuje.



Należy tutaj zwrócić uwagę, że zamiana atomów wodoru, stojących przy podwójnym wiązaniu, na atomy deuteru wywiera silny wpływ nie tylko na położenie pasm  $\nu_{C=C}$ , ale również i pasm  $\nu_{C=O}$ , co potwierdza raz jeszcze słuszność założenia, iż drgania, którym pasma te zostały przypisane, są bardzo silnie sprzężone. I tak w związkach XVI, XXI, XXVII, XXIX pasmo  $\nu_{C=O}$  odmiany s-cis przesuwają się w stronę mniejszych liczb falowych o 19 do 20  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast w związkach XXIII i XXV odpowiednio o 11 i 16  $\text{cm}^{-1}$ . Zmiany położenia  $\nu_{C=C}$  po deuterowaniu są mniej regularne i wahają się w granicach od 12 do 28  $\text{cm}^{-1}$ .

#### B. $\beta$ -CHLOROWCOWINYLOKETONY

Badania nad tą grupą związków obejmują 12 substancji. Otrzymane wyniki zestawiono w tablicach 4 i 5, ponadto najbardziej istotne widma przedstawiono dodatkowo na rysunkach.

#### $\beta$ -Chlorowinyloketony

Podobnie, jak w przypadku enaminoketonów opisanych w Części A, widma prawie wszystkich  $\beta$ -chlorowinyloketonów zawierają w zakresie 1500 ÷ 1750  $\text{cm}^{-1}$  więcej pasm lub przynajmniej przegięć niż można oczekiwać dla cząsteczek zawierających tylko jedno wiązanie C=O i jedno C=C. Pojawienia się tych dodatkowych pasm i przegięć nie można wytłumaczyć efektami asocjacyjnymi, ponieważ ich względna intensywność jest niezależna od stężenia. Tak na przykład względna intensywność czterech pasm w zakresie 1500 ÷ 1750  $\text{cm}^{-1}$  w widmie etylo- $\beta$ -

Wartości liczb falowych w  $\text{cm}^{-1}$  dla  $\beta$ -chloroacetylolektanów w zakresie drgań wiskal podójnych T A B L I C A 4 .

Lp.	W i s t o k	Numer pers. związku	Rozpuszczalnik	Stężenie w molach/litr	Grubość warstwy w mm	P a s m a a b s o r p c j i			
						$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ s-cis	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$ s-trans	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ s-trans	$\nu_{\text{C}-\text{O}}$ s-cis
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHCl}$	I	- $\text{C}_2\text{Cl}_4$	- 0,30	film 0,06	1691 1697	1677 1686	1585 *) 1583 *)	
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCl}$	II	- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,09 0,30 0,86	film 0,20 0,09 0,04	1697sh 1703 1701 1704sh	1680 1690 1682 1679	1594 1604 1594 1593	1584 1583 1580 1585
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCl}$	III	- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,07 0,07	film 0,22 0,04	1689sh 1699	1679 1688 1673	1587 *) 1587 *) 1586	
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH} = \text{CHCl}$	IV	- $\text{C}_2\text{Cl}_4$ $\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,24 0,32 1,10	film 0,06 0,06 0,02	1695 1699 1694 1691	1679 1684 1677 1679	1591 *) 1590 *) 1589 *) 1588 *)	
5	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH} = \text{CHCl}$	V	- $\text{C}_2\text{Cl}_4$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,07 0,70	film 0,10 0,04	1695 1696 1690		1595 1595 1592	1580sh *) 1580 *) 1579 *)
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCl}$	VI	- $\text{C}_6\text{H}_{14}$ $\text{CH}_3\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,25 0,24 1,6	film 0,09 0,09 0,02	1691 1702 1691	1681 1695 1681 1680	1567 1567	1544 *) 1537 1564 *)
7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCl}$	VII	- $\text{C}_2\text{Cl}_4$	- 0,13	film 0,22		1683 1690	1563 1563	
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH} = \text{CHCl}$	VIII	- $\text{C}_2\text{Cl}_4$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,07 0,46	film 0,06 0,02	1690 1692	1683sh 1678sh 1676	1558 1557	1560 *) 1543sh
9	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHBr}$	IX	- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	- 0,07 0,83	film 0,20 0,04	1690sh 1707sh	1679 1691 1678	1584 *) 1586 1580	1581sh
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHBr}$	X	- $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- 0,06 0,64	film 0,20 0,04	1693sh 1707 1685	1681 1694 1679sh	1592sh 1592sh 1592sh	1581 1581 1582
11	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHJ}$	XI	- a) - b) $\text{C}_6\text{H}_{14}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- - 0,05 0,6	film film 0,27 0,04	1730 1687 1706	1658 1675 a) 1691 1671	1610 1569 e) 1570 1566	1570 1541 1559sh
12	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHJ}$	XII	- a) - b) $\text{C}_6\text{H}_{12}$ $\text{CH}_3\text{OH}$	- - 0,05 0,63	film film 0,20 0,04	1686 1691sh 1704	1656 1627 1681 1691 1678	1576 1575 1575	1564sh 1562sh 1576 *) 1566sh

\*) Pasmo odpowiada drganiom rozciągającym wiązania C = C obydwu konformerów. e) Rozszerzenie tego pasma odwołano na stronie 74  
a) Substancja krystaliczna. b) Substancja ciekła. c) Pasmo asymetryczne

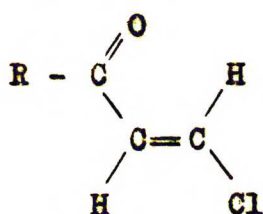
chlorowinyloketonu pozostaje niezmienną po rozcieńczeniu wyjściowego roztworu o stężeniu  $2,4 \cdot 10^{-1}$  mola/litr do stężenia  $3,4 \cdot 10^{-2}$  mola/litr. Ponadto intensywność pasma występującego przy najniższych częstościach, które powinno by odpowiadać ewentualnemu asocjatomu, wzrasta w roztworze heksanowym w porównaniu z intensywnością w widmie czystej substancji, podczas gdy należałoby oczekiwać odwrotnych efektów, jeśli by asocjacja odgrywała tutaj jakąkolwiek rolę, gdyż stopień asocjacji w rozpuszczalniku niepolarnym z pewnością zmniejsza się.

Konfiguracja  $\beta$ -chlorowinyloketonów została ustalona przez Koczetkova i współpracowników na tej podstawie, że w reakcji utleniania metylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu powstał znany kwas trans  $\beta$ -chloroakrylowy <sup>74)</sup>. Wyniki tych badań zostały później potwierdzone przez Bensona i Pohlanda <sup>31)</sup>, którzy na podstawie widm magnetycznego rezonansu jądrowego stwierdzili, że  $\beta$ -chlorowinyloketony mają wyłącznie konfigurację trans. Obserwowane przeze mnie dodatkowe pasma w widmach w podczerwieni tych związków mają jednak zbyt dużą intensywność, aby mogły być spowodowane ewentualną niewielką domieszką izomeru cis, nie wykrytą za pomocą widm MRJ.

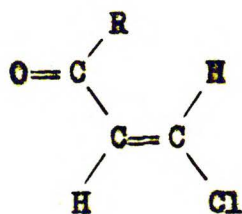
Niezależnie od wyników badań tych autorów jednorodność kilku badanych substancji (I, II, V, XI) potwierdziłam za pomocą analizy gazowo-chromatograficznej.

Zebrany przeze mnie materiał doświadczalny pozwala wysunąć twierdzenie, że przyczyną występowania dodatkowych pasm i przegięć w widmach  $\beta$ -chlorowinyloketonów jest - podobnie jak w enaminoketonach - izomeria obrotowa.

Jak już wspomniano w Wprowadzeniu, zagadnienia dotyczące przeszkód przestrzennych w  $\beta$ -chlorowcwinylketonach i enaminoketonach (s.4) mają wiele cech wspólnych.  $\beta$ -Chlorowcwinylketony, podobnie jak omówione w Cz.A enaminoketony, mogą istnieć w postaci dwóch izomerów obrotowych: s-cis i s-trans :



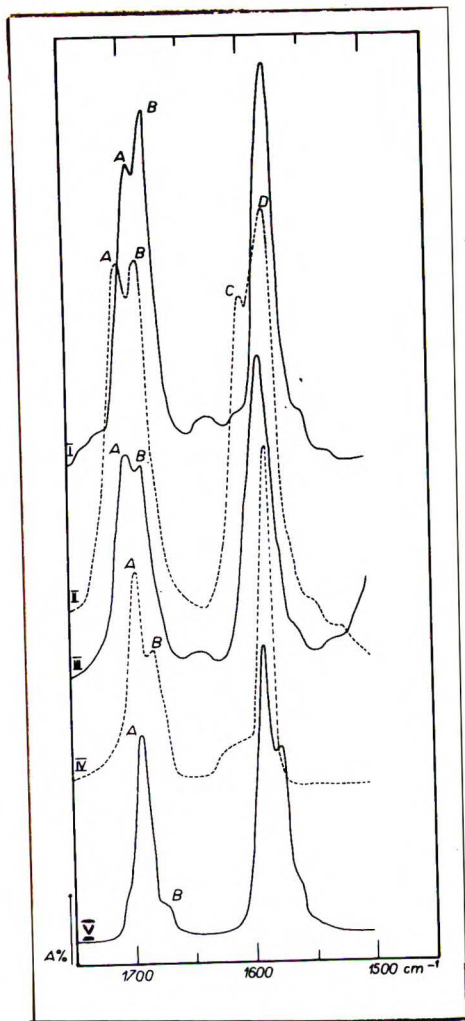
s-cis



s-trans

przy czym izomer s-cis jest konformerem swobodnym przestrzenie (por.Cz.A,s.42), natomiast w odmianie s-trans występuje zawada przestrzenna w stopniu proporcjonalnym do objętości podstawników  $\alpha'$  i  $\beta$ . W związku z tym równowaga w mieszaninie izomerów obrotowych przesuną się w miarę wzrostu objętości tych podstawników w stronę odmiany s-cis; w granicznym przypadku, bardzo dużego podstawnika  $\alpha'$ , jakim jest III-rz.grupa butylowa, prawie wszystkie cząsteczki przyjmują konformację s-cis.

Zależność składu mieszaniny izomerów obrotowych od objętości podstawnika  $\alpha'$  ilustruje rys.12 (na s.64), na którym przedstawiono widma metylo-(I), etylo-(II), propylo-(III), izopropylo-(IV) i III-rz.butylo- $\beta$ -chlorowinylketonów (V) wykonane w rozpuszczalnikach niepolarnych. W widmach tych, występujące przy wyższych częstościach pasmo drgań rozciągających grupy karbonylowej jest wyraźnie rozszczepione na



Rys.12

Widma roztworów w rozpuszczalnikach niepolarnych :

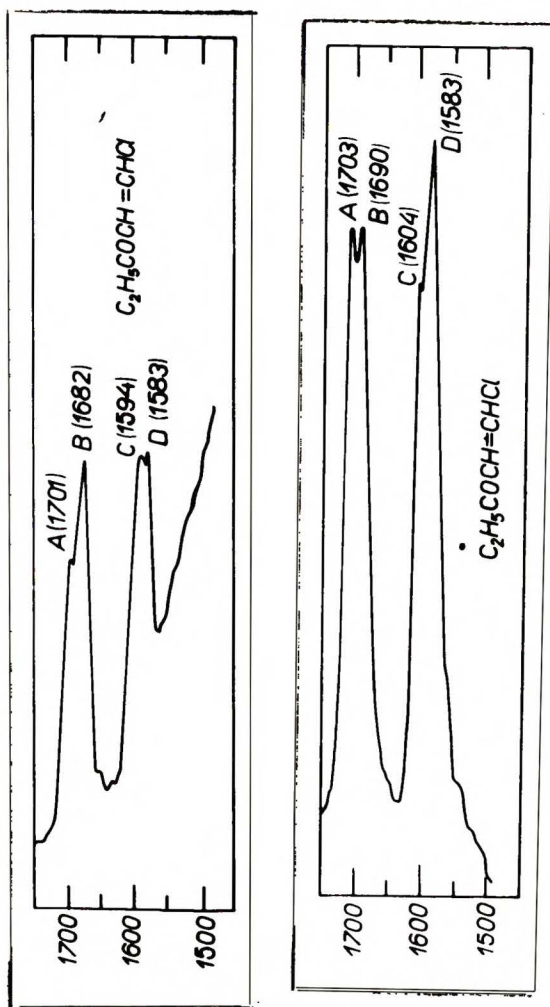
- (I) Metylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu w  $C_2Cl_4$
- (II) Etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu w  $C_6H_{12}$
- (III) Propylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu w  $C_6H_{12}$
- (IV) Izopropylo- $\beta$  chlorowinyloketonu w  $C_2Cl_4$
- (V) III-rz. Butylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu w  $C_2Cl_4$

składowe pasma A i B, natomiast pasmo przy niższych częstościach, odpowiadające drganiom rozciągającym wiązania  $C=C^*$ ), rozszczepia się tylko w widmie etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu (II) na pasma C i D. W miarę wzrostu objętości podstawnika, w kolejności: metyl, etyl, propyl, izopropyl, zmniejsza się intensywność pasma B, a w przypadku III-rz. butylowej (V) pochodnej pasmo to pozostaje jedynie w postaci niewielkiego przegięcia. Zatem - zgodnie z tym co było dotychczas powiedziane - pasmo B przypisujemy drganiom rozciągającym grupy  $C=O$  odmiany *s-trans*, natomiast występujące przy wyższych

\* ) Rozszczepienie tego pasma w widmie III-rz. butylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu jest dyskutowane osobno na s. 74 .

częstościach pasmo A - tego samego typu drganiem grupy karbonylowej odmiany s-cis.

Interpretację pasm C i D można przeprowadzić na podstawie zmian intensywności pasm A, B, C i D w rozpuszczalnikach różnego typu (rys.13). Wzrostowi intensywności pasma B



Rys.13a

Rys.13b

Rys.13

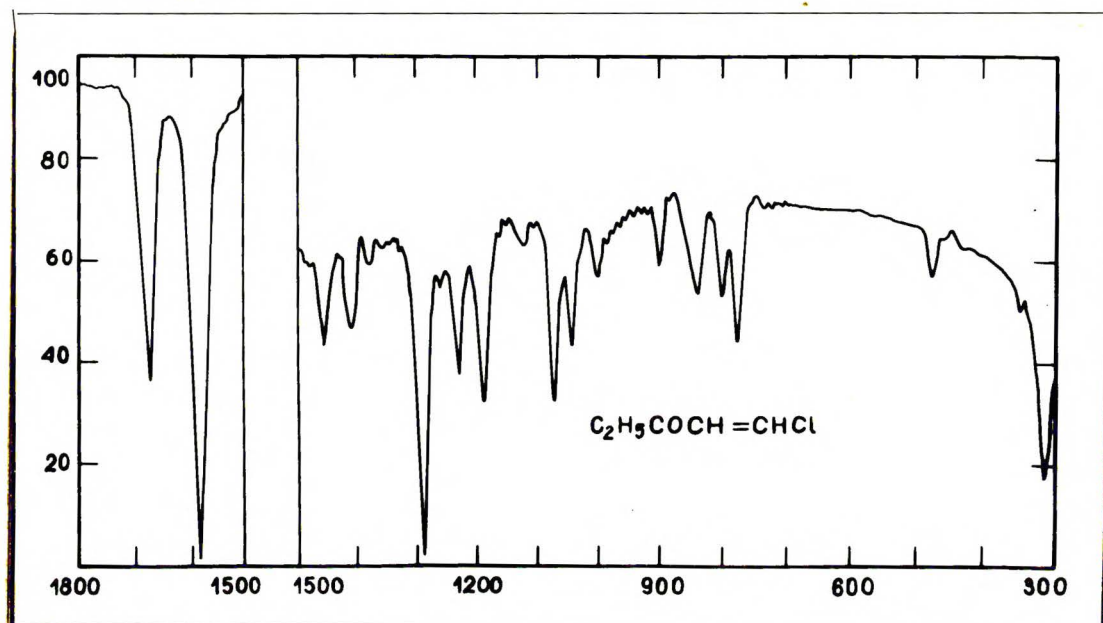
Widma etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu :

a) w  $\text{CH}_3\text{CN}$

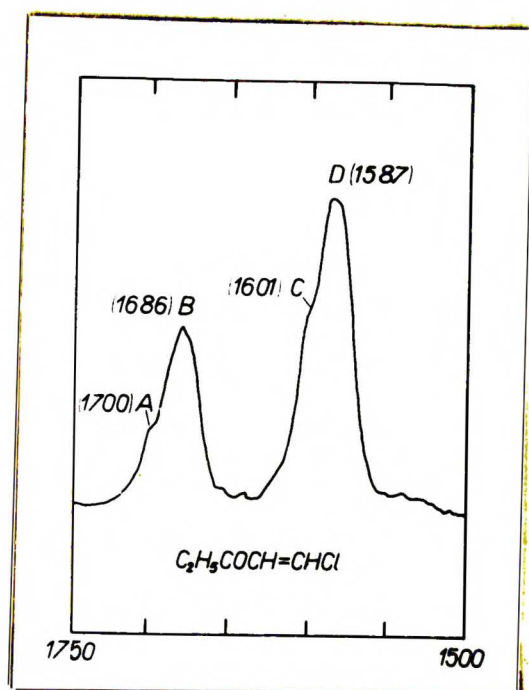
b) w  $\text{C}_6\text{H}_{12}$

przy przejściu od roztworu heksanowego do czystej substancji, lub do roztworu w acetonitrylu, towarzyszy jednoczesny wzrost intensywności pasma C. Na tej podstawie pasmo C można przypisać temu samemu konformerowi co i pasmo B, to znaczy odmianie s-trans; pasma A i D są zatem niewątpliwie związane z izomerem obrotowym s-cis.

Dodatkowych argumentów na korzyść poprawności przyjętej interpretacji pasm A, B, C i D w widmie etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu (II) dostarczają widna ramanowskie tego związku (rys.14,15).



Rys.15 Widno ramanowskie etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu; czysta substancja



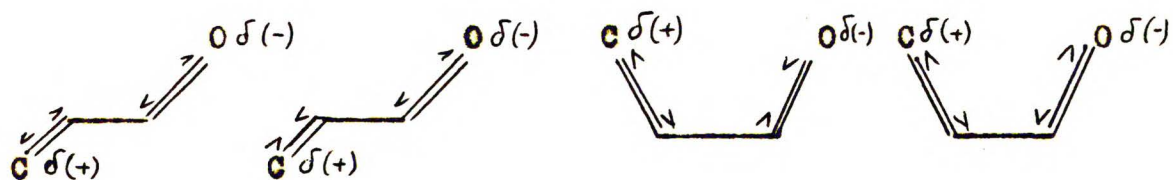
Rys.14

Rys.14  
Widno ramanowskie  
etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu;  
roztwór w C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>

W widmie w podczerwieni wszystkie cztery wymienione pasma są bardzo intensywne (rys.12, s.64; rys.13, s.65), natomiast w widmach Ramana intensywność pasma A ( $\nu_{C=O}$  s-cis) i pasma C ( $\nu_{C=C}$  s-trans) zmniejsza się bardzo znacznie: w widmie roztworu w heksanie na miejscu tych dwóch pasm pozostają jedynie słabe przegięcia, zaś w widmie czystej substancji pasma te są w ogóle niewykrywalne.

Istota zaobserwowanych zmian może być wyjaśniona na podstawie koncepcji Aleksaniana i współpracowników, sformułowanej w związku z badaniami widm oscylocyjnych dienów oraz nienasyconych, niepodstawionych ketonów<sup>75-77</sup>). Punktem wyjścia w rozważaniach wspomnianych autorów jest fakt, że w  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonach oraz w układach dienowych drgania obydwu nienasyconych grup ( $C=O$  i  $C=C$  w pierwszym przypadku lub dwóch grup  $C=C$  w drugim) są drganiami zmieszanymi, przy czym jedno z tych drgań można traktować jako drgania zgodne w fazie (symetryczne), inne zaś jako niezgodne w fazie (asymetryczne). Takie podejście nie wyklucza, iż drgania częściowo zachowują swój indywidualny charakter, to jest iż do drgania o wyższej częstości większy wkład wnosi grupa  $C=O$ , zaś do drgania o niższej częstości - grupa  $C=C$ . Ze względu na to, że zarówno sumaryczny moment dipolowy, jak i polaryzowalność układu zmieniają się silniej podczas drgań symetrycznych (patrz układy s-trans i s-cis na s.68), drganiom tym powinny odpowiadać bardziej intensywne pasma, zarówno w podczerwieni, jak i w widmach Ramana. Stwierdzenie to nie budzi wątpliwości w przypadku zmian momentu dipolowego,





Układ s-trans

Układ s-cis

nie jest natomiast tak oczywiste w odniesieniu do polaryzowalności. W związku z tym rozpatrzmy równanie określające zmianę polaryzowalności. Dla małych zmian polaryzowalności cząsteczki dwuatomowej dana jest równaniem <sup>77)</sup> :

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial (\Delta r)}$$

gdzie:

$\alpha_0$  - polaryzowalność w stanie równowagi

$\Delta r$  - różnica pomiędzy odległością między atomami w dowolnym czasie a odległością w stanie równowagi.

Intensywność linii ramanowskiej zależy od wielkości  $\frac{\partial \alpha}{\partial (\Delta r)}$ , a więc pośrednio od zmian odległości pomiędzy atomami,

która jest oczywiście większa w czasie drgań symetrycznych, co można łatwo stwierdzić na przedstawionym wyżej rysunku.

Dla cząsteczek wieloatomowych  $\frac{\partial \alpha}{\partial (\Delta r)}$  zastępuje się ogólnym wyrażeniem  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$ , które wyraża szybkość z jaką  $\alpha$  zmienia się podczas określonego drgania normalnego (Q), gdy atomy przechodzą przez położenie równowagi.

Należy jednak zwrócić uwagę, że ze względu na dość dużą wartość pochodnej  $\frac{\partial \alpha}{\partial Q}$  dla drgań zgodnych w fazie, stosunki intensywności pasm w widmach Ramana są znacznie bardziej charakterystyczne niż w widmach w podczerwieni. W tych osta-

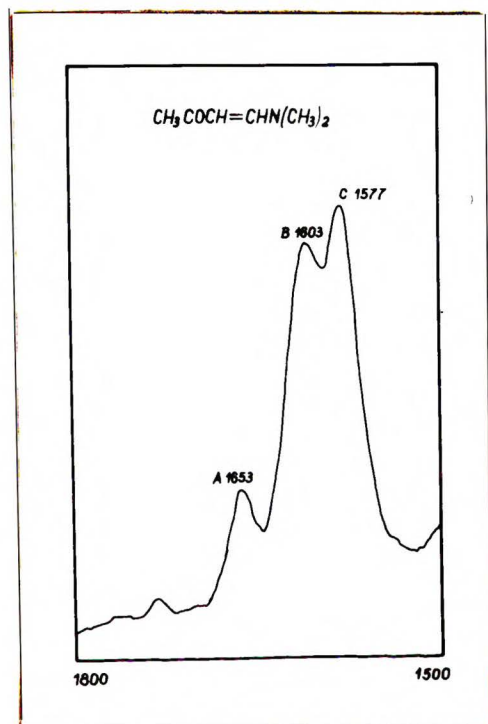
tnich bowiem intensywności pasm zależą w bardzo dużym stopniu od ogólnej symetrii cząsteczki oraz od charakteru podstawników stojących przy podwójnym wiązaniu. Zatem przy odróżnianiu drgań zgodnych w fazie od drgań niezgodnych bardziej pomocne są widma Ramana, natomiast widma w podczerwieni można wykorzystać do tego celu jedynie w przypadku symetrycznych dienów<sup>75)</sup>.

W praktyce okazało się<sup>77)</sup>, że w widmach związków o konformacji s-trans bardziej intensywne jest pasmo o wyższej liczbie falowej, natomiast w widmach konformerów s-cis - pasmo o niższej liczbie falowej. W konsekwencji należy więc przyjąć, że w izomerach s-trans drgania symetryczne mają większą częstość niż asymetryczne (tj.  $\nu_s > \nu_{as}$ ), zaś w izomerach s-cis - odwrotnie (tj.  $\nu_s < \nu_{as}$ ).

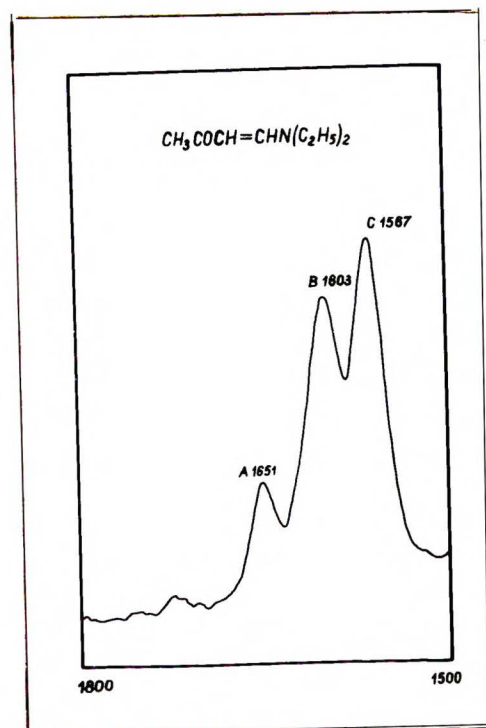
Obserwowane przeze mnie stosunki intensywności pasm w widmie Ramana etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu pozostają w całkowitej zgodności z przedstawioną wyżej koncepcją. Izomerowi s-trans odpowiada intensywne pasmo B przypisane już wcześniej na podstawie widm w podczerwieni drganiom walencyjnym grupy C=O tej odmiany ( $\nu_s$ ) i słabe przegięcie pasma C ( $\nu_{as}$ ), które związane jest z drganiami walencyjnymi grupy C=C tego samego izomeru; słabe przegięcie pasma A ( $\nu_{as}$ ) i intensywne pasmo D ( $\nu_s$ ) odpowiadają z kolei drganiom rozciągającym odpowiednio grup C=O i C=C izomeru s-cis (rys.14, s.66).

Podobne zależności obserwuje się również w widmach enaminoketonów, lecz jedynie w odniesieniu do pasm  $\nu_{C=O}$ , ponieważ pasma  $\nu_{C=C}$  nie ulegają rozszczepieniu, ani w widmach Ramana, ani w widmach w podczerwieni. W widmach Ramana metylo- $\beta$ -dwu-

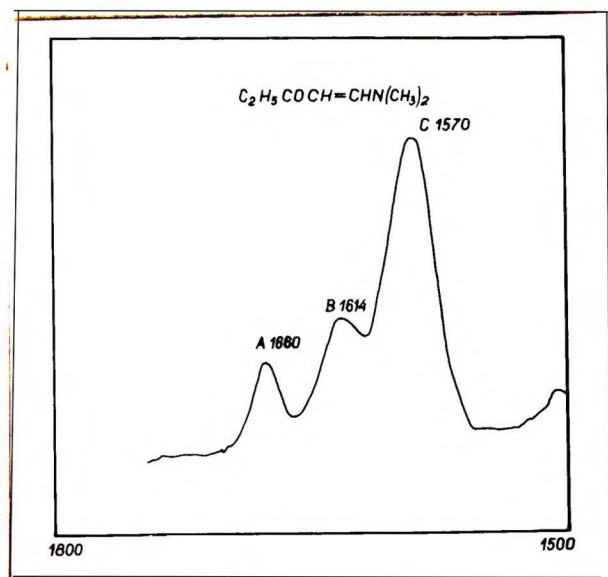
metylo- (rys.16a), metylo- $\beta$ -dwuetylo- (rys.16b) i etylo- $\beta$ -  
-dwumetyloaminowinyloketonów (rys.16c) intensywność pasm  
 $\nu_{C=O}$  s-cis (pasma A) odpowiadających drganiom asymetrycznym  
zmniejsza się bardzo znacznie w porównaniu z intensywnością  
tych pasm w widmach w podczerwieni (rys.17a,b,c na s.71).



Rys.16a



Rys.16b

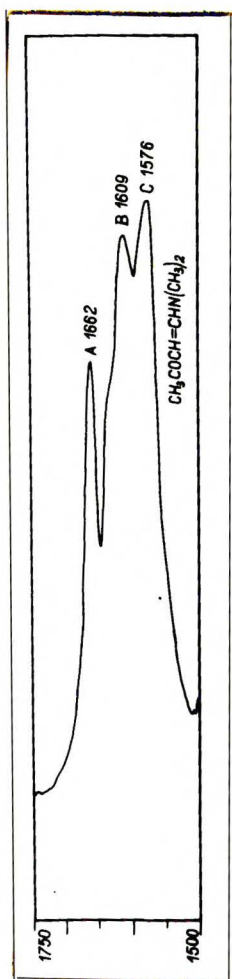


Rys.16c

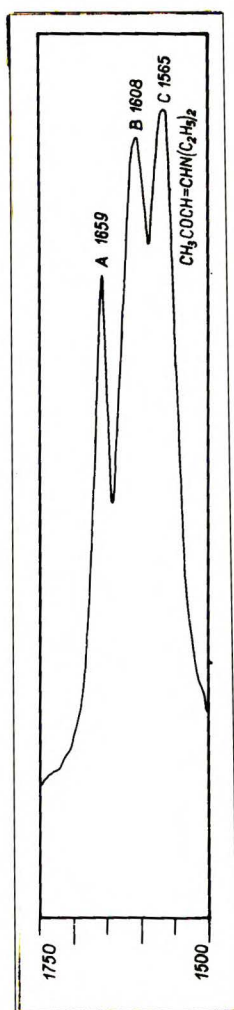
Rys.16

Widma ramanowskie czystych  
substancji :

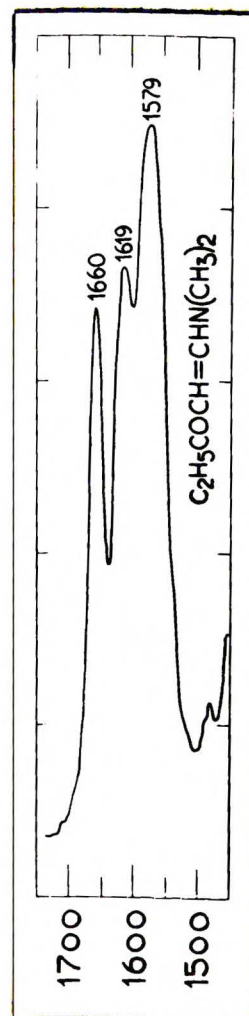
- metylo- $\beta$ -dwumetyloamino-  
winyloketonu
- metylo- $\beta$ -dwuetyloamino-  
winyloketonu
- etylo- $\beta$ -dwumetyloamino-  
winyloketonu



Rys. 17a



Rys. 17b



Rys. 17c

Rys. 17 Widna w podczerwieni (filmy kapilarne) :

- a) metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu
- b) metylo- $\beta$ -dwuetyloaminowinyloketonu
- c) etylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu

Odległość pomiędzy pasmami  $\Delta\nu = \nu_{C=O} - \nu_{C=C}$  w izomerze s-trans etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu wynosi  $86 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast w odmianie s-cis tego samego związku  $120 \text{ cm}^{-1}$ . Wynik ten jest zgodny z empiryczną regułą Waigta i Erskina <sup>18)</sup> opra-

cowaną dla  $\alpha, \beta$ -nienasyconych ketonów. Reguła ta mówi, że pasma  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$  są bardziej do siebie zbliżone w konformacie s-trans, aniżeli w konformacie s-cis. Odpowiednie wartości  $\Delta\nu$  (s-trans) i  $\Delta\nu$  (s-cis) w  $\alpha, \beta$ -nienasyconych niepodstawionych ketonach wynoszą 70 i 90  $cm^{-1}$  7), natomiast w enaminketonach (tabl.3, s.40)  $\Delta\nu$  (s-trans) waha się w granicach od 49 do 56  $cm^{-1}$ , zaś  $\Delta\nu$  (s-cis) - od 85 do 93  $cm^{-1}$ . Ten fakt, iż w chloroketonach różnice  $\nu_{C=O} - \nu_{C=C}$  są większe niż w niepodstawionych ketonach, natomiast w enaminketonach równe lub mniejsze, można łatwo zrozumieć, jeśli się weźmie pod uwagę, że chlorowiec zazwyczaj obniża częstość  $\nu_{C=C}$  a podwyższa częstość  $\nu_{C=O}$ , natomiast podstawniki aminowe powodują jednoczesne obniżenie  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$ , przy czym przesunięcie  $\nu_{C=O}$  jest nieco większe.

Odrębnego omówienia wymagają badania wpływu temperatury na widma w podczerwieni  $\beta$ -chlorowinyloketonów. Na ogół uważa się, że zmiana temperatury powinna spowodować zmianę składu mieszaniny izomerów obrotowych: obniżanie temperatury pociąga za sobą wzrost zawartości izomeru bardziej trwałego, natomiast podwyższenie temperatury przesuną równowagę w stronę izomeru mniej trwałego.

Skład mieszaniny izomerów obrotowych w stanie równowagi dla dowolnej temperatury można wyrazić wzorem 78)

$$\frac{N \text{ s-trans}}{N \text{ s-cis}} = \exp \frac{T \cdot \Delta S - \Delta E}{RT}$$

gdzie:

$N$  s-trans i  $N$  s-cis - ułamki molowe obydwu izomerów

$\Delta S$  i  $\Delta E$  - odpowiedni<sup>o</sup> różnic<sup>o</sup> entropii i energii s-trans i s-cis izomerów

$R$  - stała gazowa;  $T$  - temperatura w  $^{\circ}K$

Zmiany temperatury nie mają jednak większego wpływu na skład mieszaniny izomerów obrotowych w tych przypadkach, gdy różnica energii pomiędzy dwoma izomerami jest niewielka ( $< 200$  cal/mol) <sup>79)</sup>. Badane przeze mnie chlorowinyloketony stanowią najprawdopodobniej ten przypadek, ponieważ nie zaobserwowałam żadnych zmian w widmach metylo- i etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonów w zakresie temperatur  $25 \pm 100^\circ$ . Dalsze podwyższenie temperatury nie było możliwe ze względu na małą odporność termiczną badanych związków.

Innym kryterium powszechnie stosowanym dla potwierdzenia występowania zjawiska izomerii obrotowej jest upraszczanie się widm badanych związków po krystalizacji <sup>80-84)</sup>. Na ogół bowiem wykrywa się tylko jeden izomer obrotowy, co powoduje wzrost intensywności związanych z nim pasm i zniknięcie pasm odpowiadających mniej trwałemu izomerowi z widma substancji krystalicznej. Można odnotować jednak szereg prac, których autorzy podają przykłady istnienia równowagi dynamicznej  $\text{gauche} \rightleftharpoons \text{trans}$  również w stanie krystalicznym <sup>85-89)</sup>. Szczególnie interesujący przypadek został opisany w pracy Srinivasana i współpracowników <sup>90)</sup>, którzy badali *n*-alkoksyetanolę. Porównując widma w podczerwieni ciekłych i stałych związków doszli oni do wniosku, że grupa :  
 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  we wszystkich badanych przez nich substancjach ciekłych, lub w ich roztworach, ma konformację *gauche*, natomiast w stanie stałym występuje w dwóch konformacjach, to jest *gauche* i *trans*.

Tak więc, jakkolwiek upraszczanie się widm po krystalizacji tych substancji, które mogą występować w dwóch konforma-

cyjach, jest zawsze dowodem świadczącym o istnieniu izomerii obrotowej, to jednak brak odpowiednich zmian w widmie nie może świadczyć, iż tego typu izomeria nie występuje.  $\beta$ -Chlorowinyloketony są jednym z tych rzadkich przypadków, gdy w stanie krystalicznym istnieją obydwa konformery, ponieważ w widmach metylo-(I) i etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonów (II) nie obserwuje się żadnych zmian po krystalizacji. (W jodoketonach sytuacja przedstawia się odmiennie - patrz s.75 i rys.18.)

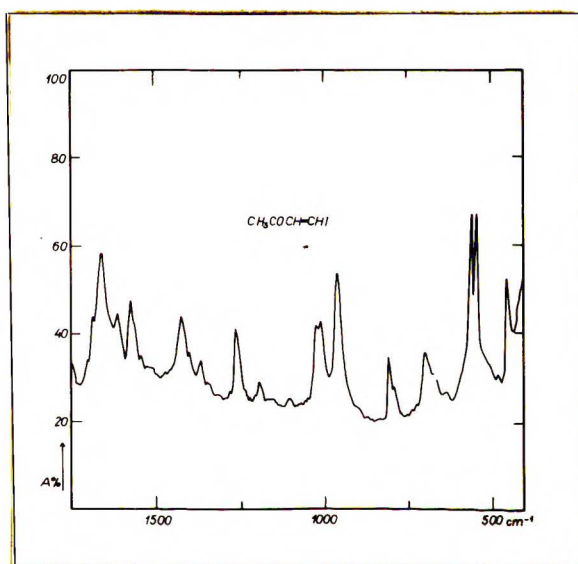
Osobno należy skomentować rozszczepienie pasma  $\nu_{C=C}$  w widmie III-rz. butylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu (V). Z powodu braku rozszczepienia pasma  $\nu_{C=O}$ , jak również ze względu na to, że całe widmo tej substancji jest znacznie prostsze od widm pozostałych związków, można przyjąć, że obecność tego dodatkowego pasma jest spowodowana nie izomerią obrotową, lecz innymi czynnikami, prawdopodobnie rezonansem Fermiego.

$\beta$ -Bromo-,  $\beta$ -jodowinyloketony,  
 $\beta$ -chloro- $\alpha$ ,  $\beta$ -dwudeuterowinyloketony

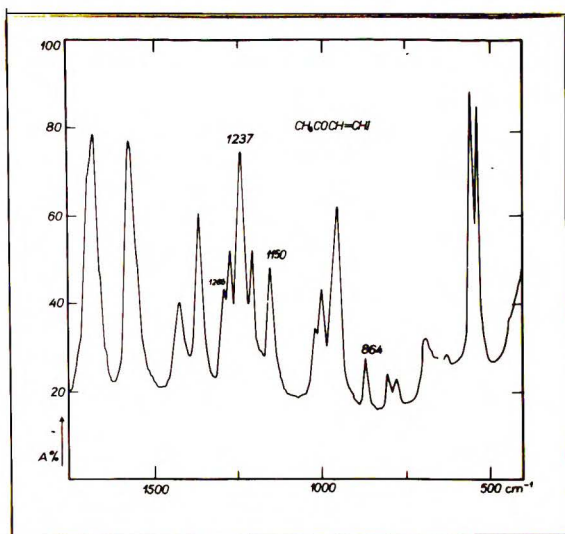
Oprócz widm omówionych wyżej pięciu  $\beta$ -chlorowinyloketonów (I-V) wykonałam widma siedmiu innych chlorowcowinyloketonów (VI-XII), chcąc zbadać jak wpływa wprowadzenie atomów jodu, bromu lub deuteru do cząsteczki na jej budowę przestrzenną i położenie pasm  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$ .

Nie ulega wątpliwości, że  $\beta$ -bromo-,  $\beta$ -jodowinyloketony i  $\beta$ -chloro- $\alpha$ ,  $\beta$ -dwudeuterowinyloketony, podobnie jak  $\beta$ -chlorowinyloketony niedeuterowane, stanowią mieszaninę dwóch

izomerów obrotowych, ponieważ widma ciekłych substancji, jak i widma ich roztworów również zawierają w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  szereg dodatkowych pasm i przegięć. Ponadto nie - zwykle ważkim potwierdzeniem tego wniosku jest fakt, że widma dwóch spośród tych substancji ulegają po krystalizacji znacznemu uproszczeniu w porównaniu z widmami ciekłych substancji. Są to metylo- $\beta$ -jodowinyloketon (XI), rys.18, i etylo- $\beta$ -jodowinyloketon (XII). Z widma krystalicznego



Rys. 18a



Rys. 18b

Rys.18

Metylo- $\beta$ -jodowinyloketon

a) widmo stałej substancji (film kapilarny)

b) widmo tej samej próbki po stopieniu (film kapilarny)



związku XI w zakresie  $650 \div 1500 \text{ cm}^{-1}$  snikają pasma: 1286, 1237, 1150 i  $864 \text{ cm}^{-1}$ , zaś z widna związku XII snika pasmo  $1273 \text{ cm}^{-1}$ . Pewną trudność w interpretacji stwarza fakt, że w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  krystalizacja powoduje zamiast spodziewanego uproszczenia znaczne skomplikowanie się widn obydwu związków, co spowodowane jest najprawdopodobniej różnym ułożeniem cząsteczek w sieci krystalicznej.

Interpretacja widn wykonanych w rozpuszczalnikach niepolarnych (heksanie, cykloheksanie lub czterochloroetylenie) jest taka sama jak w przypadku widn  $\beta$ -chlorowinyloketonów: dwa skrajne pasma (lub przebiegięcia) znajdujące się w przedziale  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  przypisują drganiom rozciągającym  $\nu_{\text{C=O}}$  i  $\nu_{\text{C=C}}$  odmiany s-cis, natomiast dwa wewnętrzne - tego samego typu drganiom odmiany s-trans.

Jak wynika z porównania widn  $\beta$ -chlorowceketonów i niepodstawionych ketonów (patrz zestawienie na s.77) wprowadzenie atomów chloru, bromu i jodu w położenie  $\beta$  nie ma większego wpływu na położenie pasm  $\nu_{\text{C=O}}$ , powoduje natomiast dość duże obniżenie położenia pasm  $\nu_{\text{C=C}}$ .

Fakt, że pasma  $\nu_{\text{C=O}}$  w  $\beta$ -chlorowcewinyleketonach występują przy tych samych oszęstościach co i odpowiednie pasma w widnach  $\alpha, \beta$ -nienasyconych, niepodstawionych ketonów, świadczy o tym, że efekt sprzężenia wolnych par elektronów chlorowca z układem wiązań podwójnych  $\text{O=C-C=C}$  (efekt mezeneryczny) jest równoważony przez efekt indukcyjny chlorowca (patrz wzór na s.3).

Lp.	Związek	Numer por. związku	Roztwór	$\nu_{C=O}$ $cm^{-1}$		$\nu_{C=C}$ $cm^{-1}$	
				oleis	o-trans	o-trans	o-cis
0	1	2	3	5	6	7	
1	$CH_3COCH=CH_2$	a)	a)	1706	1606	1618	
2	$CH_3COCH=CHCl$	I	b)	1697	1691	1583	
3	$CH_3COCH=CHBr$	IX	c)	1707	1691	1586	
4	$CH_3COCH=CHI$	XI	c)	1707	1606	1570	
5	$C_2H_5COCH=CH_2$	o o)	a)	1708	1609	1610	
6	$C_2H_5COCH=CHCl$	IX	c)	1703	1630	1604	1598
7	$C_2H_5COCH=CHBr$	I	c)	1707	1634	1592	1581
8	$C_2H_5COCH=CHI$	XIX	c)	1704	1631	1576	1562

a) roztwór w  $CCl_4$     b) roztwór w  $C_2Cl_4$     c) roztwór w  $C_6H_{12}$   
o) odwołanie lit. 15)    o o) odwołanie lit. 7)

Podobnie jak w przypadku enaminketonów zamiana winylowych atomów wodoru na atomy deuteru powoduje znaczne obniżenie częstotliwości  $\nu_{C=C}$  od 24 do 31  $cm^{-1}$  (tabl.4, s.61), natomiast częstotliwość  $\nu_{C=O}$  - odwrotnie niż w widmach enaminketonów - jest w chloroketonach zupełnie niewrażliwa na deuterowanie. Wynika stąd, że mechaniczne sprzężenie pomiędzy  $\nu_{C=C}$  i  $\nu_{C=O}$  w chlorowcwinylketonach jest znacznie słabsze aniżeli w enaminketonach.

Do tego samego wniosku prowadzi zachowanie się obydwu pasm  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$  w widmach roztworów wykonanych w różnych rozpuszczalnikach. Podczas gdy w enaminketonach zmiana rozpuszczalnika wpływa w istotny sposób na położenie zarówno pasm  $\nu_{C=O}$ , jak i  $\nu_{C=C}$ , w chlorowcwinylketonach zmienia się jedynie położenie pasm  $\nu_{C=O}$  obydwu izomerów, natomiast położenie pasm  $\nu_{C=C}$  w większości przypadków pozostaje, w granicach błędu doświadczalnego, niezmiennione.

Otrzymane wyniki doświadczalne są w całkowitej zgodzie z obliczeniami wykonanymi przez A.Sadleja i N.Sadlej<sup>91)</sup>, które wskazują na to, iż rzędy pojedynczych i podwójnych wiązań w układzie O=C-C=C są w znacznym stopniu wyrównane w przypadku enamineketonów, natomiast prawie nie ulegają zmianom (w porównaniu z normalnymi wartościami) w chlorketonach. Konsekwencją tego jest różny stopień sprzężenia mechanicznego w tych dwa grupach wiązań.

### Zakres widmowy 1500 + 400 $\text{cm}^{-1}$

Zakres widmowy poniżej 1500  $\text{cm}^{-1}$  (tabl.5 na s.79) nie może być wprawdzie w pełni zinterpretowany ze względu na obecność wielu mało charakterystycznych pasm, zaobserwowaliśmy jednak wiele regularności, które pozwalają przypisać szereg pasm określonym drganiom lub przynajmniej wysunąć uzasadnione sugestie co do ich pochodzenia.

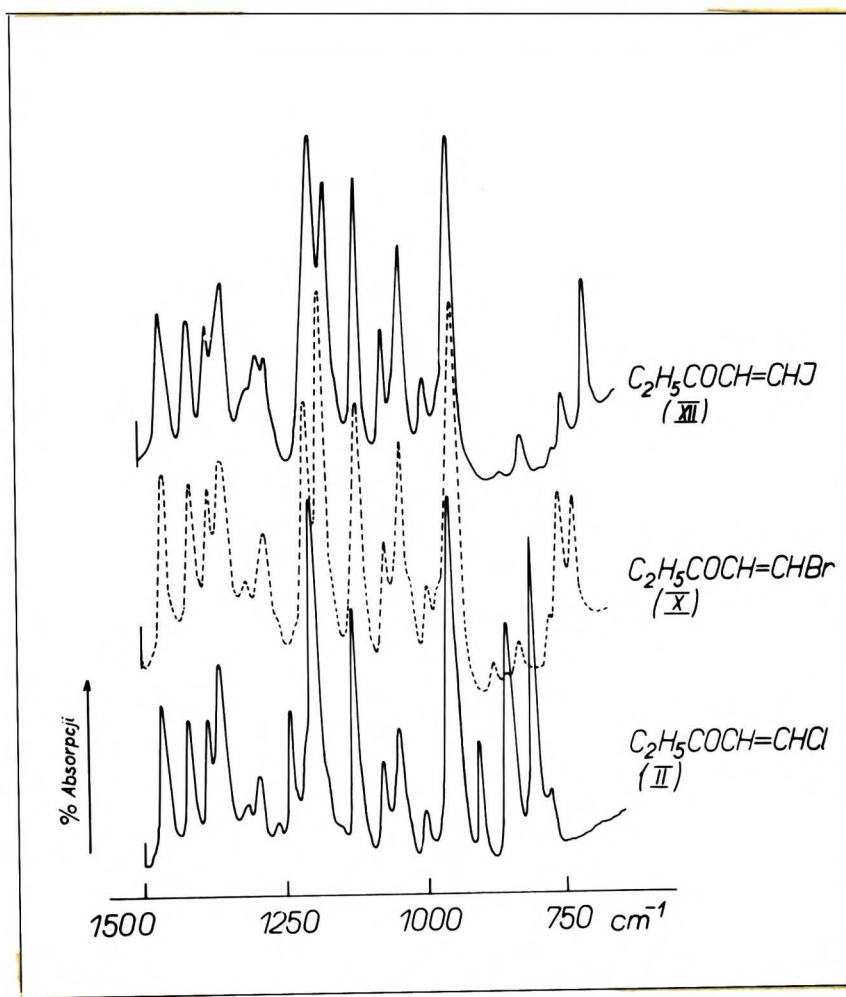
Czynnikiem, który w znacznym stopniu ułatwił interpretację posiadanego materiału widmowego był fakt, że zamiana atomów chloru na atomy bromu lub jodu nie wywiera większego wpływu na położenie i intensywności pasm w zakresie 1500 + 850  $\text{cm}^{-1}$ . Porównując widma etyle- $\beta$ -chloro-(II), etyle- $\beta$ -bromo- i etyle- $\beta$ -jodowinyloketonów (rys.19, s.80), stwierdziliśmy, że są one w tym zakresie prawie jednakowe.

Przedewszystkim więc udało się zidentyfikować pasma odpowiadające drganiom nożycowym grup  $\text{CH}_2$  oraz pasma odpowiadające asymetrycznym i symetrycznym drganiom deformacyjnym grup  $\text{CH}_3$ ; odpowiednie dane zebrane w tabl.5 (s.79)

Wartości liczb falowych w  $\text{cm}^{-1}$  dla  $\beta$ -chloroacetyloctenów poniżej  $1500 \text{ cm}^{-1}$  T A B L I C A 5

Lp.	Z w i ą z k i	Numer porz. związku	R o d z a j e d r g a ń								G-Cl rozciągające	
			CH <sub>3</sub> asym.	CH <sub>2</sub> asym.	CH <sub>3</sub> sym.	C=C		C=O		s-trans	s-cis	
						H	H	D	D			
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
1	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCl}$ widmo IR	II	1459m	1412m	1378m	1288m	944s			846s	800s	
2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHCl}$ widmo Ramana	II	1458m	1410m	1378vs	1290vs	b)			840m	800m	
3	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCH} = \text{CHCl}$	III	1458m	1458m 1406m	1371m	1292m	943s			853m	829m	
4	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCH} = \text{CHCl}$	IV	1470s		1388m 1370m	1292m	949vs			846s	779vs	
5	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH} = \text{CHCl}$	V	1466m 1478s		1397m 1376m	1308m	940s				837s	
6	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCD} = \text{CHCl}$	VI	1460m	1411m	1379m			992m	701s	794vs	769vs	
7	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COCD} = \text{CHCl}$	VII	1467m	1467m 1414m	1378m			960m	701s	774s	761s	
8	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOCD} = \text{CHCl}$	VIII	1467m		1387m 1370m			953m	690s	793s	759s	
9	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHBr}$	IX	1424m		1365s	1291	946s					
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHBr}$	X	1460m	1411m	1379m	1289m	946s					
11	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHJ}$ substancja ciekła	XI	1418m		1361s	1286m	948s					
12	$\text{CH}_3\text{COCH} = \text{CHJ}$ substancja krystal.	XI	1480m		1363w	a)	958s					
13	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHJ}$ substancja ciekła	XII	1453m	1408m	1376m	1287w	948vs					
14	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COCH} = \text{CHJ}$ substancja krystal.	XII	1454m	1410m	1377m	1286w	961vs					

a) nie występuje w widmie substancji krystalicznej  
b) nie występuje w widmie Ramana



Rys. 19

Widma etylo- $\beta$ -chloro-, etylo- $\beta$ -bromo-  
i etylo- $\beta$ -jodowinyloketonów; filmy ka-  
pilarne substancji ciekłych

wykazują, że nie ma istotnej różnicy w położeniu tych pasm w porównaniu z położeniem odpowiednich pasm w alifatycznych, nasyconych ketonach<sup>92)</sup>. Oprócz tych pasm, w niektórych widmach w zakresie  $1300 \div 1358 \text{ cm}^{-1}$ , pojawia się kilka dodatkowych pasm, których pochodzenie nie jest zupełnie jasne.

Zastąpienie atomów wodoru, stojących przy podwójnym wiązaniu, atomami deuteru pozwoliło odnaleźć pasma odpowiadające drganiom deformacyjnym winylowych wiązań C-H.

Wydało się, że chociaż wyniki te nie są związane bezpośrednio z właściwym celem pracy, to jednak mogą one mieć pewne niezależne znaczenie z punktu widzenia spektroskopii związków organicznych, zwłaszcza iż brak jest dotychczas systematycznych badań ustalających zakres występowania drgań zginających w płaszczyźnie w układach olefinowych.

Z widma etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu (II) po zdeuterowaniu znikają pasma 1288 i 944  $\text{cm}^{-1}$ , pojawiają się natomiast pasma 952 i 701  $\text{cm}^{-1}$ ; podobnie w widmach propylo-(VII) i izopropylo- $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -diwodeuterowinyloketonów (VIII) zamiast pasm 1292 i 943  $\text{cm}^{-1}$  obserwuje się w widmie pierwszego z tych związków pasma 960 i 701  $\text{cm}^{-1}$ , zaś w widmie drugiego 953 i 698  $\text{cm}^{-1}$ . Na podstawie tych wyników pasma w zakresie 1288 ÷ 1292  $\text{cm}^{-1}$  w widmach niedeuterowanych  $\beta$ -chlorowinyloketonów (I-IV) i ~~IX-XII~~ przypisałam drganiom deformacyjnym zachodzącym w płaszczyźnie (tabl.5, s.79); jedyny wyjątek stanowi III-rs.butylo- $\beta$ -chlorowinyloketon (V), w widmie którego pasmo to przesunęło się do 1308  $\text{cm}^{-1}$ . W widmach związków deuterowanych (VI-VIII) drganiom =C-D tego samego typu będą odpowiadać pasma 952, 960 i 953  $\text{cm}^{-1}$ .

Drganiom deformacyjnym =C-H zachodzącym poza płaszczyznę w widmach  $\beta$ -chlorowinyloketonów przypisałam pasma : 944  $\text{cm}^{-1}$  w widmie etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu (II), 943  $\text{cm}^{-1}$  w widmach propylo-(III) i izopropylo- $\beta$ -chlorowinyloketonów (IV) oraz 940  $\text{cm}^{-1}$  w widmie III-rs.butylo- $\beta$ -chlorowinylo-

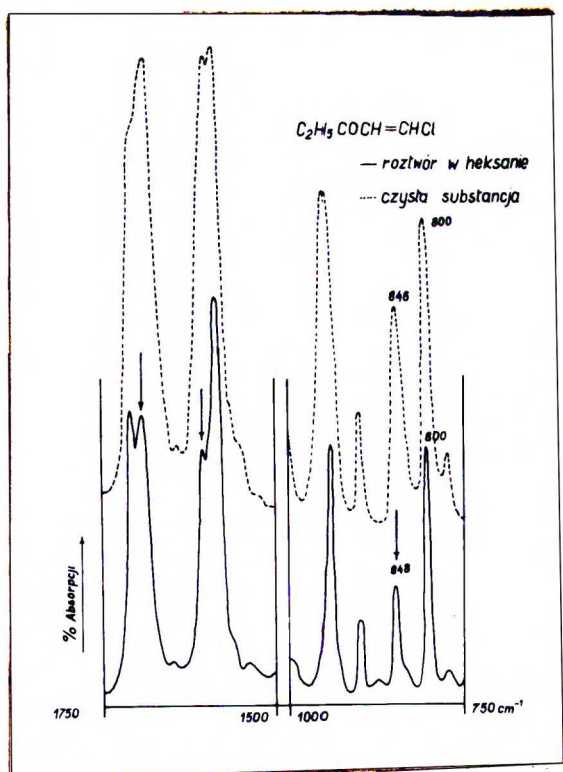
ketonu (V). W związkach deuterowanych wartości liczb falowych wynoszą odpowiednio:  $701 \text{ cm}^{-1}$  (VI),  $701 \text{ cm}^{-1}$  (VII) i  $698 \text{ cm}^{-1}$  (VIII).

Wprowadzenie atomów bromu lub jodu na miejsce atomów chloru nie powoduje większych zmian w położeniu pasm  $\delta$  (=C-H w płaszczyźnie), które w widmach jodo- i bromopochodnych występują w zakresie  $1283 \div 1291 \text{ cm}^{-1}$ . Natomiast częstości pasm  $\delta$  (=C-H poza płaszczyznę) ulegają nieznacznemu, ale bardzo regularnemu podwyższeniu i w widmach bromopochodnych przesuwają się do  $946 \text{ cm}^{-1}$  (IX-X), a w widmach ciekłych jodopochodnych do  $948 \text{ cm}^{-1}$  (XI-XII).

Wszystkie obserwowane przesunięcia izotopowe mają wartość bliską teoretycznej, to jest  $\frac{\nu_{\text{H}}}{\nu_{\text{D}}} \approx 1,35$ .

Pasma odpowiadające drganiom rozciągającym C-Cl w widmach związków niedeuterowanych znajdują się, z jednym wyjątkiem, w zakresie  $800 \div 853 \text{ cm}^{-1}$ . Ustalając zakres występowania pasm  $\nu_{\text{C-Cl}}$  oparłam się na pracy Dąbrowskiego i Terpińskiego<sup>93)</sup>, którzy wykonali widma w podczerwieni i widma Ramana metyle- $\beta$ -chlorowinyloketonu i jego trzech deuterowanych pochodnych:  $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CD}_3\text{COCH}=\text{CHCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{COCd}=\text{CdCl}$  i  $\text{CD}_3\text{COCd}=\text{CdCl}$ . Zastosowanie metody selektywnego deuterowania pozwoliło wymienionym autorom przypisać prawie wszystkie pasma w zakresie  $400 \div 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Pasmo  $\nu_{\text{C-Cl}}$  odmiany s-trans w widmie metyle- $\beta$ -chlorowinyloketonu występuje przy  $840 \text{ cm}^{-1}$ , natomiast pasmo  $\nu_{\text{C-Cl}}$  odmiany s-cis przy  $821 \text{ cm}^{-1}$ .

W widmie etyle- $\beta$ -chlorowinyloketonu drganiem C-Cl przypisałam dwa pasma  $846$  i  $800 \text{ cm}^{-1}$  (II). Intensywność pasma przy wyższych częstotliwościach maleje w roztworze heksanowym w porównaniu z intensywnością w widmie czystej substancji (rys.20).



Rys.20

Widma w podczerwieni etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu :

- widmo czystej substancji
- widmo roztworu w heksanie

Strzałkami oznaczono pasma, których intensywność zmniejsza się w widmie roztworu heksanowego w porównaniu z widmem czystej substancji.

Ponieważ z porównania widm w różnego typu rozpuszczalnikach w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  wiadomo (s.65), że w rozpuszczalnikach niepolarnych równowaga przesuną się w stronę odmiany s-cis, pasmo  $800 \text{ cm}^{-1}$  przypisałam drganiom rozciągającym C-Cl tego właśnie konformeru, zaś pasmo  $846 \text{ cm}^{-1}$  tego samego typu drganiom odmiany s-trans. W widmach pozostałych niedeuterowanych chloroaketonów (III,IV) pasma  $\nu_{\text{C-Cl}}$  s-trans występują w zakresie  $846 \div 853 \text{ cm}^{-1}$  (w widmie ramanowskim etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu położenie tego pasma  $840 \text{ cm}^{-1}$ ).

Nieco bardziej skomplikowana jest sytuacja w przypadku odmiany s-cis. W widmie etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu pasmo  $\nu_{\text{C-Cl}}$  tej odmiany znajduje się koło  $800 \text{ cm}^{-1}$ , zarówno w widmie w podczerwieni, jak i w widmie Ramana, a w widmie n-propylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu koło  $829 \text{ cm}^{-1}$ . Natomiast w widmie izopropylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu pierwsze pasmo absorpcji występuje koło  $846 \text{ cm}^{-1}$ , drugie zaś intensywne pasmo pojawia



się dopiero koło  $779\text{ cm}^{-1}$ . Ponieważ rozszczepienie pasm w zakresie drgań wiązań podwójnych jednoznacznie wskazuje na istnienie dwóch izomerów obrotowych, pasmo to ( $779\text{ cm}^{-1}$ ) przypisałam drganiom walencyjnym C-Cl odmiany s-cis. Odwrotnie przedstawia się sytuacja w przypadku III-rz. butylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu, który - jak to już wiadomo z omówienia zakresu  $1500 \div 1750\text{ cm}^{-1}$  - istnieje prawie wyłącznie w konformacji s-cis. W widmie tego związku pierwsze pasmo pojawia się koło  $837\text{ cm}^{-1}$ , a drugie dopiero przy znacznie niższej częstotliwości  $753\text{ cm}^{-1}$ . Ponieważ wartość  $753\text{ cm}^{-1}$  odbiega znacznie od wartości otrzymanych dla wszystkich innych związków, drganiom C-Cl (s-cis) przypisałam w tym przypadku pasmo  $837\text{ cm}^{-1}$ .

W związkach deuterowanych przy winylu (VI-VIII) pasma  $\nu_{\text{C-Cl}}$  przesuwają się w stronę niższych częstotliwości od 29 do  $79\text{ cm}^{-1}$ , co wskazywałoby na bardzo znaczne, mechaniczne sprzężenie drgań  $\nu_{\text{C-H}}$  i  $\nu_{\text{C-Cl}}$ . Drganiom rozciągającym C-Cl odmiany s-trans odpowiadają pasma  $794\text{ cm}^{-1}$  (VI),  $774\text{ cm}^{-1}$  (VII) i  $793\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>(VIII)</sup> a tego samego typu drganiom odmiany s-cis odpowiednio pasma  $769$ ,  $761$  i  $759\text{ cm}^{-1}$ .

## V. P O D S U M O W A N I E

1.

Zsyntetyzowano dwie grupy związków: grupa pierwsza obejmuje 24 enaminketony i 2 enaminaldehydy o wzorze ogólnym  $R_1COCR_2 = CR_3N(R_4)_2$ ; grupa druga - 12 chlorowceketonów o wzorze  $RCOCH(D) = CH(D)X$ , patrz s.29.

2.

Ustalono na podstawie widm w podczerwieni, że zarówno enaminketony, jak i chlorowceketony stanowią mieszaninę izomerów obrotowych s-cis i s-trans. Świadczą o tym następujące fakty:

- a) Występowanie dodatkowych pasm w widmach obydwu tych grup związków.
- b) Zależność intensywności dodatkowego pasma B występującego w zakresie  $1600 \div 1700 \text{ cm}^{-1}$  od objętości podstawników alkilowych  $\alpha'$  i  $\beta$ .
- c) Brak dodatkowych pasm w zakresie  $1500 \div 1750 \text{ cm}^{-1}$  w widmach związków o sztywnej budowie s-cis lub s-trans w przypadku enaminketonów.

d) Upraszczenie się widm JR enamino- i jodoketonów po krystalizacji.

3.

Pasmo występujące przy najwyższych częstościach w zakresie drgań wiązań podwójnych przypisano zarówno w widmach enamino-, jak i chlorowcoketonów drganiom rozciągającym grupy C=O odmiany s-cis, natomiast pasmo przy nieco niższych częstościach - tego samego typu drganiom odmiany s-trans.

Pasmo przy najniższych częstościach przypisano drganiom rozciągającym C=C obydwu konformerów. Rozszczepienie tego pasma wywołane istnieniem izomerii obrotowej nie występuje w widmach enaminketonów, natomiast w widmach chloroketonów zostało zaobserwowane tylko w jednym przypadku, a mianowicie etylo- $\beta$ -chlorowinyloketonu. Pasmo znajdujące się przy niższych częstościach w widmie tego związku przypisano - na podstawie zmian intensywności w różnego typu rozpuszczalnikach - drganiom rozciągającym odmiany s-cis, natomiast przy wyższych częstościach - drganiom C=C odmiany s-trans.

4.

Na podstawie widma MRJ metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketonu stwierdzono, że enaminketony mają wyłącznie konfigurację trans.

5.

Z porównania przesunięć pasm  $\nu_{C=O}$  i  $\nu_{C=C}$  w obydwu grupach związków po zastąpieniu winylowych atomów wodoru atomami deuteru wynika, że sprzężenie drgań C=O i C=C jest bardzo silne w enaminketonach, a słabe w chlorowcoketo -

nach. Brak wrażliwości pasma  $\nu_{C=C}$  w chlorowocetonach na wpływ rozpuszczalników - wobec dużych zmian w położeniu tego pasma w widmach enaminoketonów po zmianie środowiska - stanowi dodatkowe potwierdzenie tego wniosku.

6.

Wykazano na podstawie pomiarów widm roztworów enaminoketonów w rozpuszczalnikach o różnej polarności ( $C_6H_{14}$ ,  $C_2Cl_4$ ,  $CH_3CN$ ,  $CH_3OH$ ,  $D_2O$ ), że metoda Bellamy'ego, Hallama i Williama (BHW) identyfikowania pasm grup  $C=O$  i  $C=C$  nie może być stosowana w przypadku związków o bardzo silnie wyrażonej mezomerii.

7.

Zidentyfikowano szereg pasm w widmach chlorowocetonów w zakresie  $1500 \div 600 \text{ cm}^{-1}$  i przypisano je odpowiednim drganiom. Między innymi przez porównanie związków deuterowanych przy winylu z niedeuterowanymi ustalono zakres występowania pasm odpowiadających drganiom deformacyjnym winylowych wiązań  $=C-H$  zachodzących w płaszczyźnie i poza płaszczyzną.

L I T E R A T U R A

- 1 J.Dąbrowski, Spectrochim.Acta 19, 475 (1963).
- 2 J.Dąbrowski, U.Dąbrowska, praca nie opublikowana.
- 3 K.Kotera, Yakugaku Zasshi 80, 1275 (1960).
- 4 N.H.Cronwell, F.A.Miller, A.R.Johnson, R.L.Frank, D.J. Wallace, J.Am.Chem.Soc. 71, 3337 (1949).
- 5 R.Mecke, E.Funck, Z.Elektrochem. 60, 1124 (1956).
- 6 K.Noack, R.N.Jones, Can.J.Chem. 39, 2225 (1961).
- 7 J.Kossanyi, Bull.Soc.Chim.France 704 (1965).
- 8 R.Wagner, J.Fine, J.W.Simmons, J.H.Goldstein, J.Chem. Phys. 26, 634 (1957).
- 9 R.S.Mulliken, J.Chem.Phys. 7, 12 (1939).
- 10 R.S.Rasmussen, D.D.Tunneliff, R.R.Brattein, J.Chem. Phys. 9, 432 (1943).
- 11 R.B.Turner, D.M.Voittle, J.Am.Chem.Soc. 73, 1403 (1951).
- 12 E.A.Braude, F.Sondheimer, W.F.Forbes, Nature (London) 173, 117 (1954).
- 13 E.A.Braude, D.J.Timmons, J.Chem.Soc. 3766 (1955).
- 14 R.Mecke, K.Noack, Spectrochim. Acta 12, 391(1958).
- 15 R.Mecke, K.Noack, Ber. 93, 210 (1960).
- 16 W.F.Forbes, W.A.Mueller, Can.J.Chem. 34, 1347 (1956).
- 17 E.S.Waight, R.L.Erskine : Steric Effects in Conjugated Systems, Butterworths Scient.Publ.London 1958,s.73.

- 18 R.L.Erskine, E.S.Waight, J.Chem.Soc. 3425 (1960).
- 19 J.B.Bentley, K.B.Everard, R.J.B.Mardsen, L.E.Sutton, J.Chem.Soc. 2957 (1949).
- 20 G.K.Estok, J.H.Sikes, J.Am.Chem.Soc. 75, 2745 (1953).
- 21 G.K.Estok, J.S.Dehn, J.Am.Chem.Soc. 77, 4769 (1955).
- 22 Wepster: Progress in Stereochemistry, Klyne and de la Mare, Butterworths, London 1958, Vol.II, s.99.
- 23 C.J.Timmons, B.P.Straughan, W.F.Forbes, R.Shilton, Proceedings of the IVth International Meeting of the European Molecular Spectroscopy Group, Bologna, Italy 2, 934 (1959). Pub.1962.
- 24 M.E.Kronenberg, E.Havinga, Rec.trav.chim. 84, 17 (1965).
- 25 N.J.Leonard, J.A.Adamcik, J.Am.Chem.Soc. 81, 595 (1959).
- 26 a R.H.Hasek, J.C.Martin, J.Org.Chem. 26, 4775 (1961).  
b R.H.Hasek, J.C.Martin, J.Org.Chem. 28, 1468 (1963).
- 27 G.Opitz, M.Kleemann, Ann. 665, 114 (1963).
- 28 J.Picini, H.Normant, Bull.Soc.Chim. France, 1294 (1964).
- 29 Ja.F.Frejmanis, G.Ja.Wanag, Z.O.Ch. 34, 452 (1964).
- 30 Ja.F.Frejmanis, G.Ja.Wanag, Z.O.Ch. 30, 3369 (1960).
- 31 W.R.Benson, A.E.Pohland, J.Org.Chem. 29, 385 (1964).
- 32 A.N.Niesmiejanow, N.K.Koczetkow, M.I.Rybinskaja, Izv. AN SSSR O.Ch.N. 350 (1950).
- 33 N.K.Koczetkow, DAN SSSR 82, 593 (1952).
- 34 W.D.Niemirowski, L.F.Czełpanowa, A.A.Pietrew, Z.O.Ch. 31, 2552 (1961).

- 35 N.K.Koczetkow, J.Ambruss, J.J.Ambruss, E.S.Sewerin,  
Z.O.Ch. 28, 3024 (1958).
- 36 N.K.Koczetkow, Izv.AN SSSR O Ch N 991 (1953).
- 37 N.K.Koczetkow, J.Dąbrowski, Z.O.Ch. 26, 3081 (1956).
- 38 K.W.F.Kohlrausch, A.Pongrats, Monatsh. 70, 226 (1937).
- 39 T.Cuvigny, H.Normant, Bull.Soc.Chim. France 515 (1960).
- 40 F.Heffmann - La Roche, Ger.614 195, June 7, 1935.
- 41 S.S.Malhotra, M.C.Whiting, J.Chem.Soc. 3812 (1960).
- 42 N.K.Koczetkow, DAN SSSR 84, 289 (1952).
- 43 Org.Synth., 36, 66.
- 44 N.N.Kalinina, W.T.Klinko, T.W.Protopopewa, A.P.Skoldinow,  
Z.O.Ch. 32, 2146 (1962).
- 45 N.K.Koczetkow, M.G.Iwanowa, A.N.Niesmiejanow, Izv. AN  
SSSR O Ch N 676 (1956).
- 46 P.R.Hills, F.J.Me Quillin, J.Chem.Soc. 4060(1953).
- 47 F.D.Gunstone, A.P.Tallech, J.Appl.Chem (London)4,291(1954)
- 48 Z.Arnold, J.Zemlička, Collection Czech.Chem.Comm. 24,  
2385 (1959).
- 49 Z.Arnold, A.Holy, Collection Czech.Chem.Comm.28,2040  
(1963).
- 50 R.Burgada, Ann.Chim. 8, 347 (1963).
- 51 L.A.Kazieyna, N.B.Kupletskaja, Ju.A.Kolesnik, Z.O.Ch.  
32, 1586 (1962).
- 52 L.P.Winogradowa, S.I.Zawiałow, Izv.AN SSSR OChN 866(1963)
- 53 R.N.Jones, A.Nadeau, Spectrochim Acta 20, 1175 (1964).

- 54 J.Dąbrowski, K.Kamieńska, Bull.Acad.Polon.Sci., sér.sci. chim. 8, 461 (1960).
- 55 F.Wille, Saffer, Ann. 568, 34 (1950).
- 56 F.Wille, F.Knörr, Ber. 85, 841 (1952).
- 57 J.Dąbrowski, J.Terpiński, K.Kamieńska-Trela, Roczniki Chem. 39, 769 (1965).
- 58 G.O.Dudek, G.P.Volp, J.Am.Chem.Soc. 85, 2697 (1963).
- 59 S.Mizushima : Structure of Molecules and Internal Rotation, Academic Press., Publishers New York 1954, s.49.
- 60 G.Hersberg : Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules, D.Van Nostrand Company, Inc.New York 215 (1949).
- 61 E.Fermi, Zs.Phys. 71, 250 (1931).
- 62 M.W.Wolkenstein, M.A.Eliaszewicz, B.U.Stiepanow : Kolebanija Molekuł, GITTL, M-L, 1949.
- 63 C.L.Angell, P.J.Krueger, R.Lanzon, L.C.Leitch, K.Noack, R.J.D.Smith, R.N.Jones, Spectrochim.Acta 15, 916 (1959).
- 64 K.Noack, Spectrochim Acta 18, 697 (1962).
- 65 E.D.Becker, H.Ziffer, E.Charney, Spectrochim.Acta 19, 1871 (1963).
- 66 H.Ziffer, E.Charney, E.D.Becker, J.Chem.Phys. 42, 914 (1965).
- 67 T.L.Brown, Spectrochim.Acta 18, 1065 (1962).
- 68 L.J.Bellamy, H.E.Hallam, R.L.Williams, Trans Faraday Soc. 54, 1120 (1958).
- 69 L.J.Bellamy, R.L.Williams, Trans.Faraday Soc. 55, 14 (1959).
- 70 H.E.Hallam : Hydrogen Bonding and Solvent Effects, w :



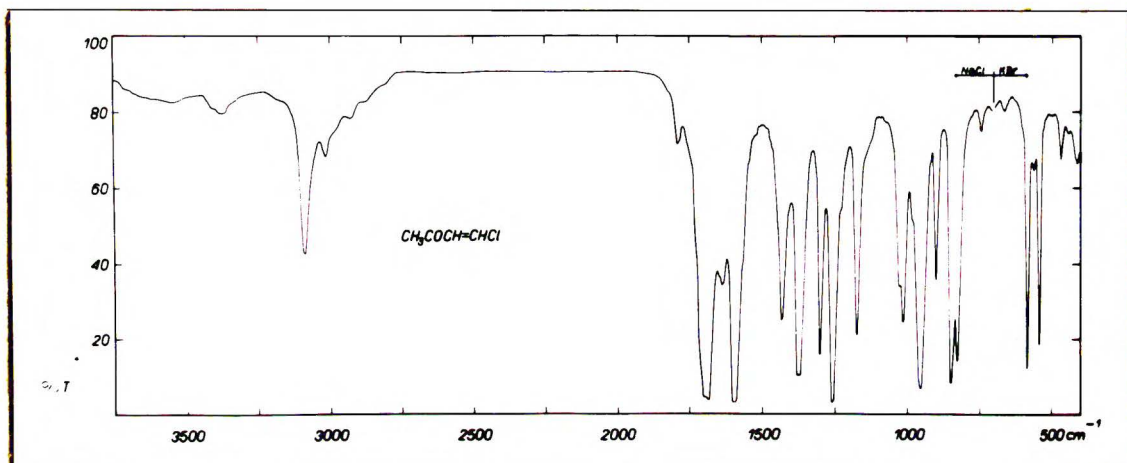
- M.Davies, *Infrared Spectroscopy and Molecular Structure*, Elsevier, Amsterdam, London, New York, 405 (1963).
- 71 L.J.Bellamy, P.E.Rogasch, *Spectrochim.Acta* 16, 301 (1960).
- 72 A.R.Katritzky, R.A.Jones, *Spectrochim.Acta* 17, 64 (1961).
- 73 H.Gotz, E.Heilbronner, A.R.Katritzky, R.N.Jones, *Helv. Chim.Acta* 44, 387 (1961).
- 74 N.K.Koczetkow, B.P.Gottikh, W.G.Winokurov, R.M.Khemutow, *DAN SSSR*, 125, 89 (1959).
- 75 W.T.Aleksanian, E.W.Sobolew, *DAN SSSR*, 150, 1062 (1962).
- 76 E.W.Sobolew, W.T.Aleksanian, T.I.Naryszkina, *Ż.Strukt. Chim.* 4, 354 (1963).
- 77 N.B.Colthup, L.H.Daly, S.E.Wiberley : *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, Academic Press, New York and London 1964, s.33.
- 78 S.Mizushima, T.Shimanouchi, K.Kuratani, T.Miyazama, *J.Am.Chem.Soc.* 74, 1378 (1952).
- 79 R.E.Kagarise, *J.Chem.Phys.* 24, 300 (1956).
- 80 S.Mizushima, Y.Morino, Kubo, *Physik.Z.* 38, 459 (1937).
- 81 S.Mizushima, Y.Morino, *Proc.Indian Acad.Sci.* 8, 315 (1938).
- 82 J.K.Brown, N.Sheppard, *Discussions Faraday Soc.* 9, 144 (1950).
- 83 D.H.Rank, N.Sheppard, Szasz, *J.Chem.Phys.* 17, 83 (1949).
- 84 R.E.Kagarise, D.H.Rank, *Trans.Faraday Soc.* 48, 394 (1952).
- 85 R.E.Kagarise, L.W.Daasch, *J.Chem.Phys.* 23, 3000 (1955).
- 86 K.Kozima, K.Sakashita, *J.Chem.Phys.* 25, 177 (1956).

- 87 I.Nitta, Z.Krist. 112, 234(1959).
- 88 T.Yoshino, J.Chem.Phys. 23, 1974 (1955).
- 89 Ju.A.Pentin : Spektroskopiceskoje issledowanije strojenija molekul i rawnowiesij molekularnych form organiceskich sojedinienij. Awtereferat dissertaczi, predstavlennoj na seiskanije uczonej stiepieni doktora chimiceskich nauk. Isdatielstwo Moskowskowne Uniwiersitieta 1965.
- 90 T.K.K.Srinivasan, C.J.Jose, A.B.Briswas, Bull.Chem.Soc. Japan, 37, 1770 (1964).
- 91 A.Sadlej, N.Sadlej, Bull.Acad.Polon.Sci., Sér.sei.chim. 13, 625 (1965).
- 92 A.R.Katritsky, S.Øksne, Spectrochim.Acta 17, 1286(1961).
- 93 J.Dąbrowski, J.Terpiński, J.Org.Chem. 31, 2159 (1966).

**KATALOG WIDM**

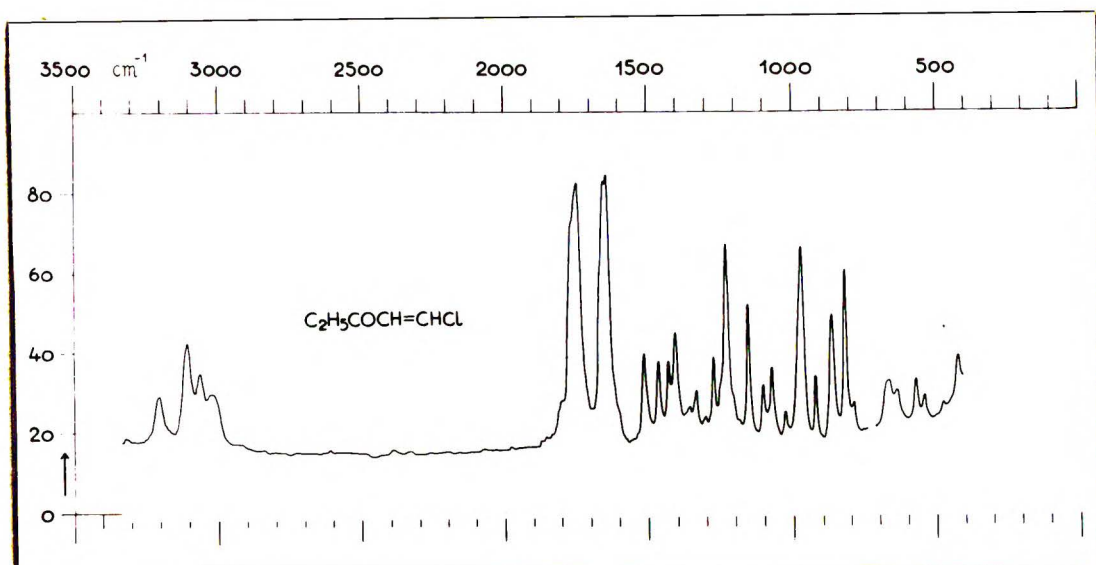
**Rys.21 ÷ 58**

Rys.21



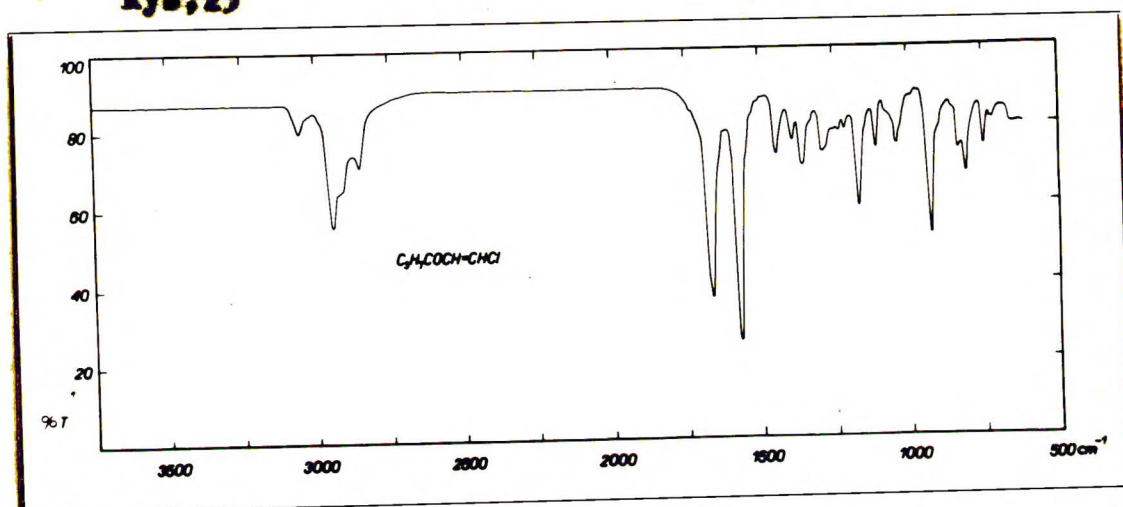
Metylo- $\beta$ -chlorowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.22



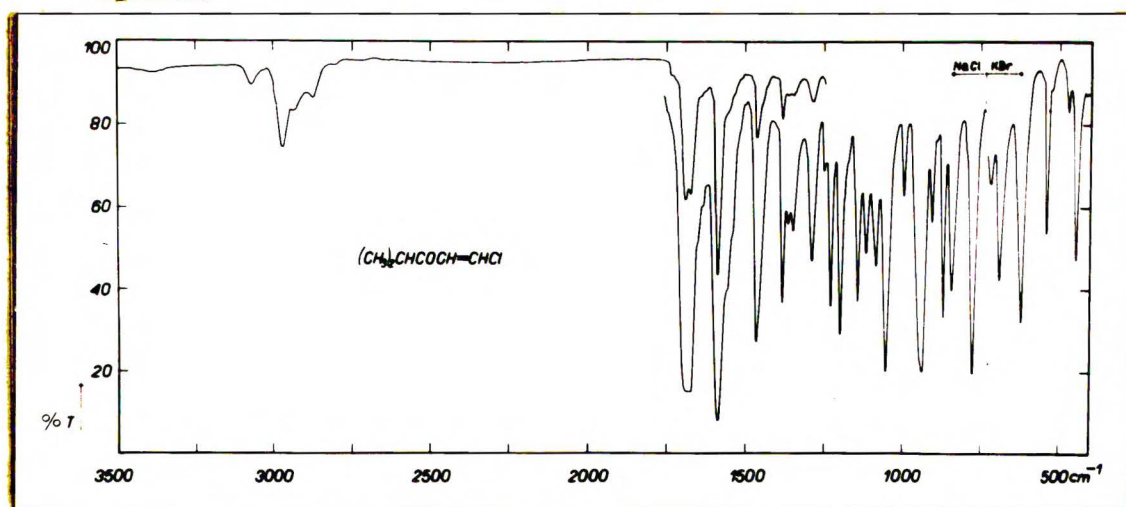
Etylo- $\beta$ -chlorowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

**Rys. 23**



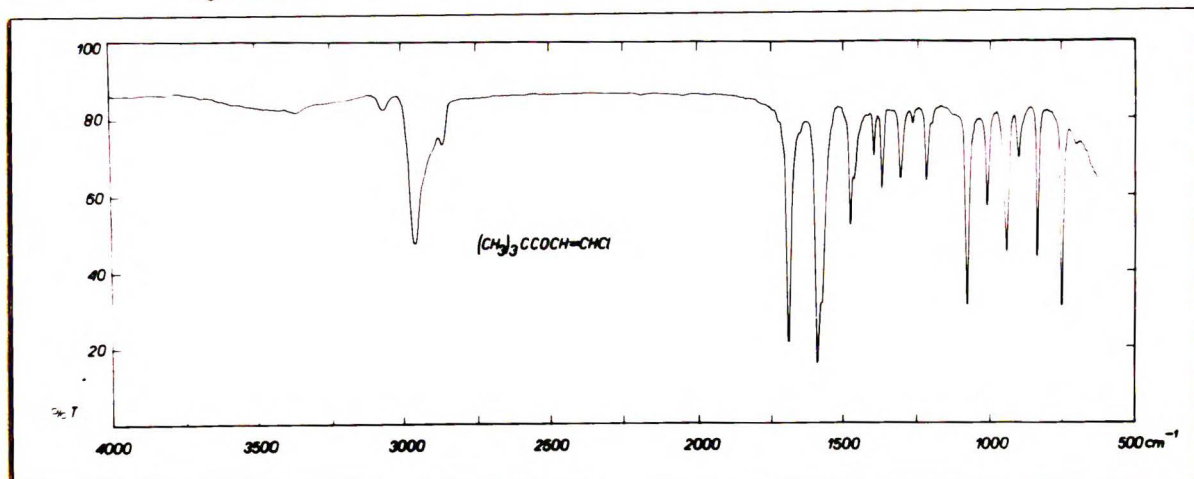
**Propyl- $\beta$ -chlorowinylekton  
film kapilarny czyste; ciszy**

**Rys. 24**



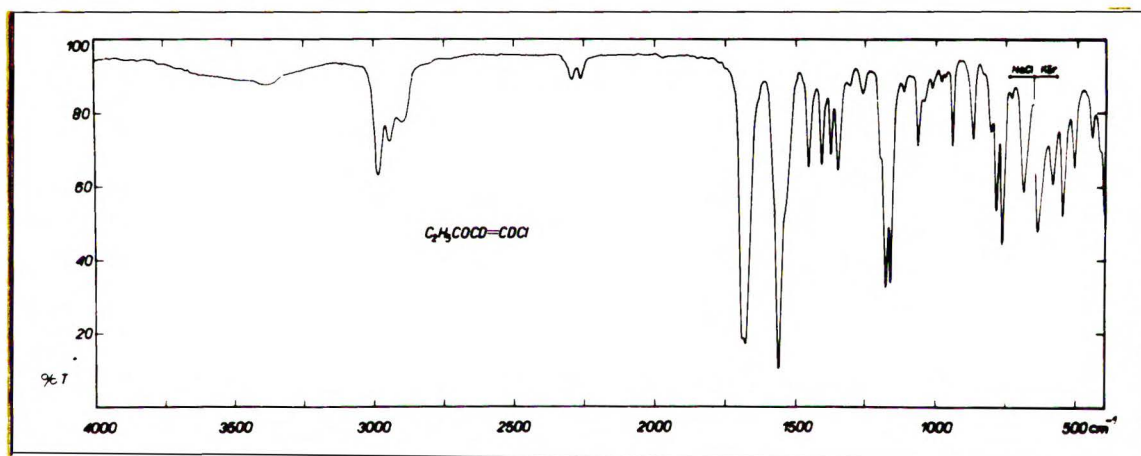
**Isopropyl- $\beta$ -chlorowinylekton  
film kapilarny czyste; ciszy**

Rys.25



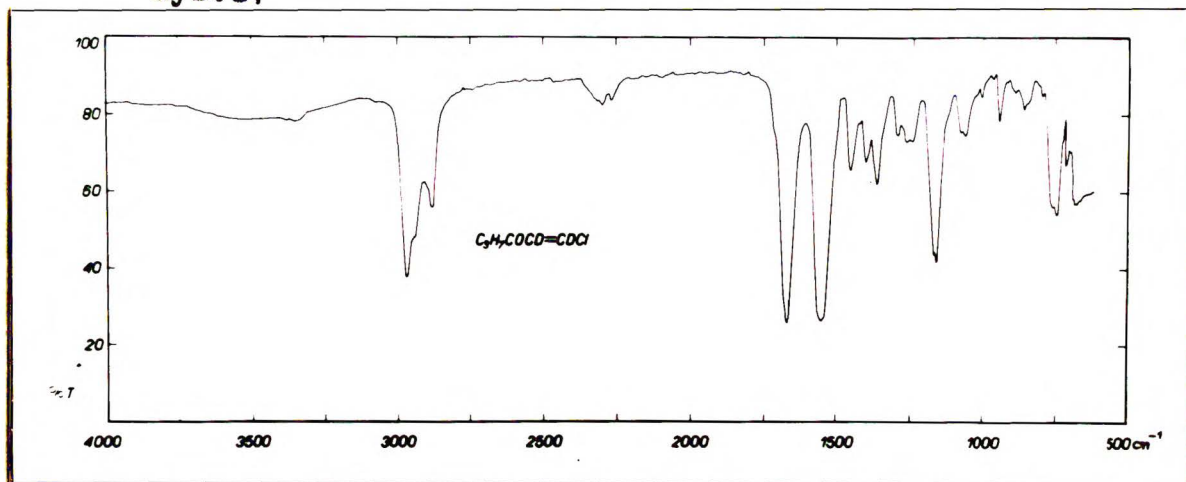
III-rz. Butylo- $\beta$ -chlorowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.26



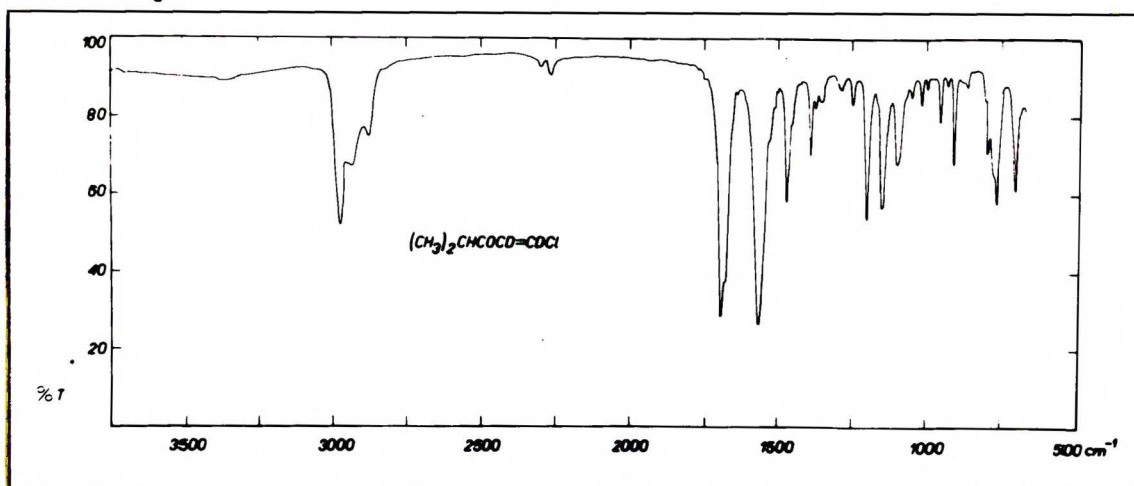
Etylo- $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.27



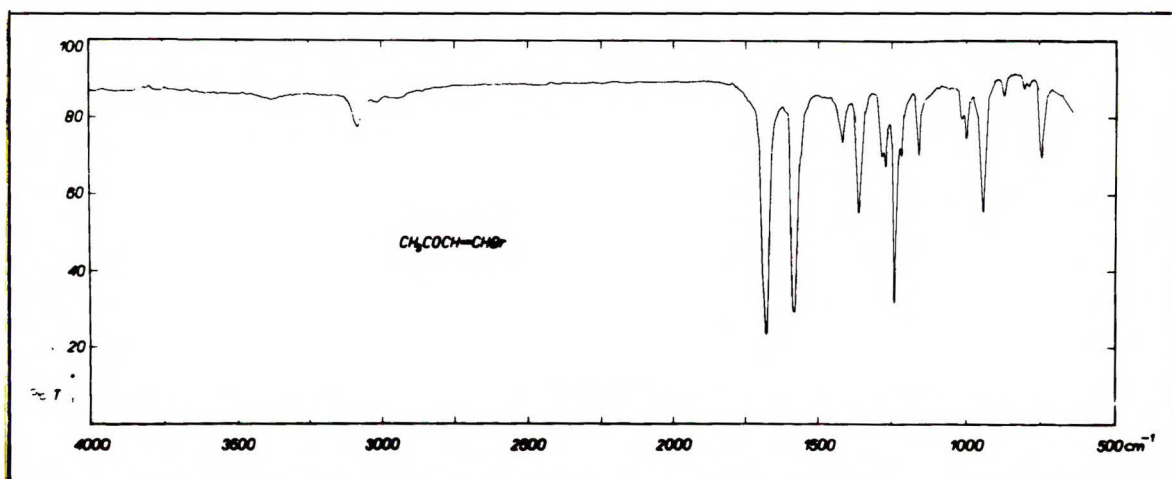
Propyle- $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys. 28



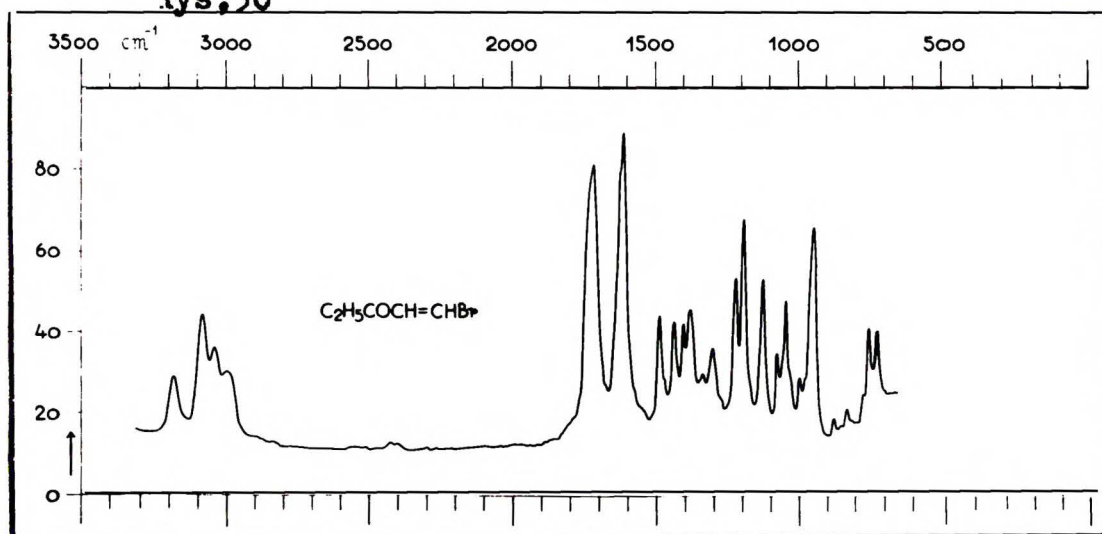
Izopropyl- $\beta$ -chloro- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys. 29



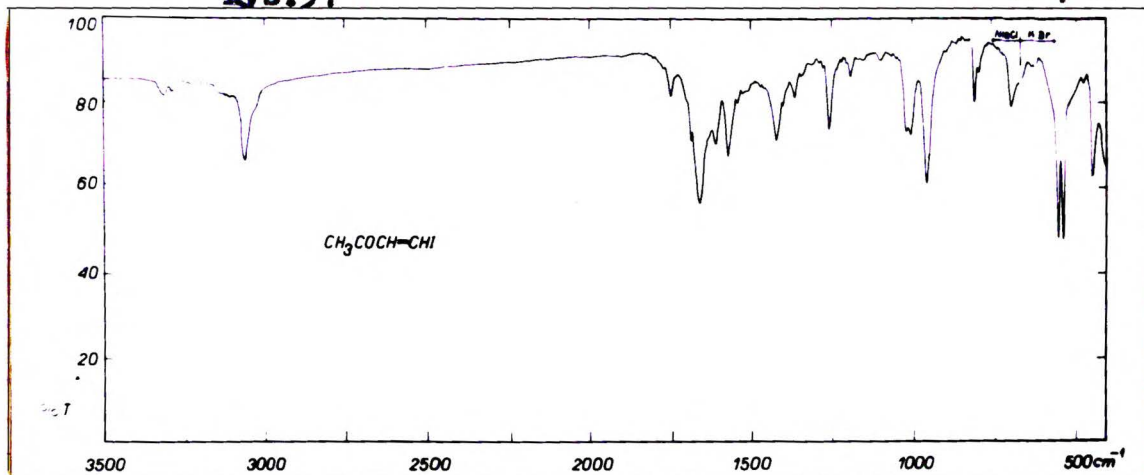
Metylo- $\beta$ -bromowinyloketon  
film kapilarny substancji stopionej

Rys. 30



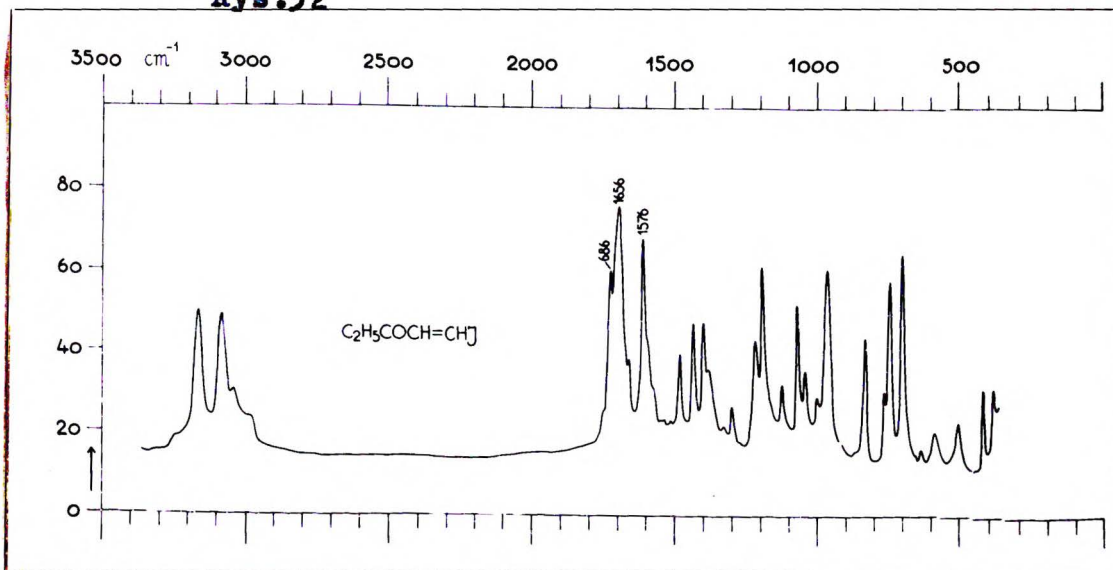
Etylo- $\beta$ -bromowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.31



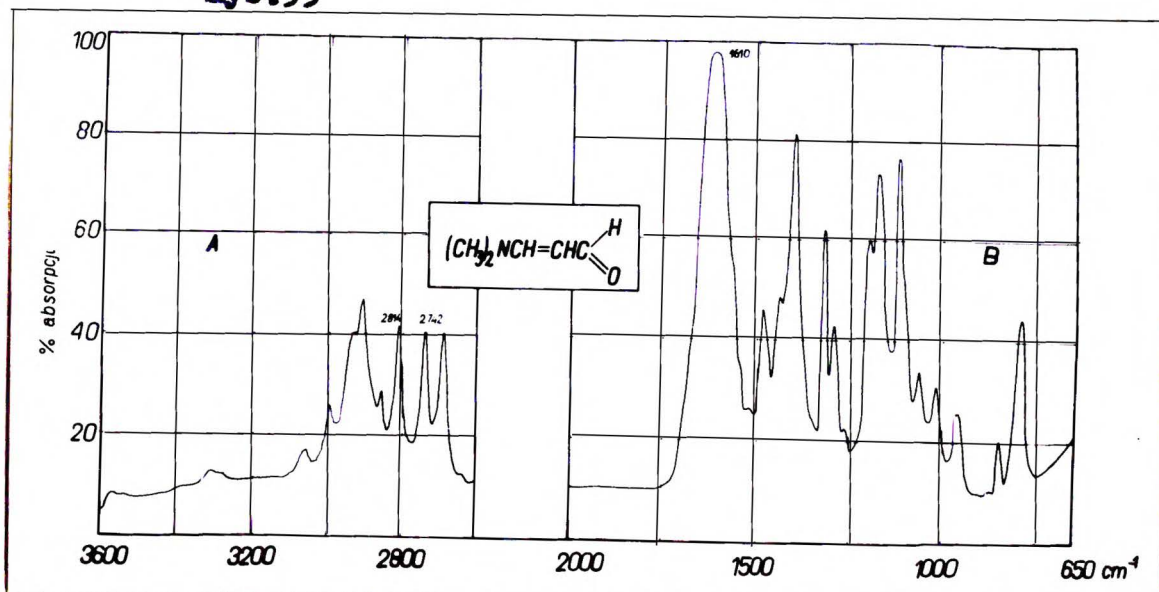
Metylo-β-jodowinyloketon  
film kapilarny czystej substancji krystalicznej

Rys.32



Etylo-β-jodowinyloketon  
film kapilarny czystej substancji krystalicznej

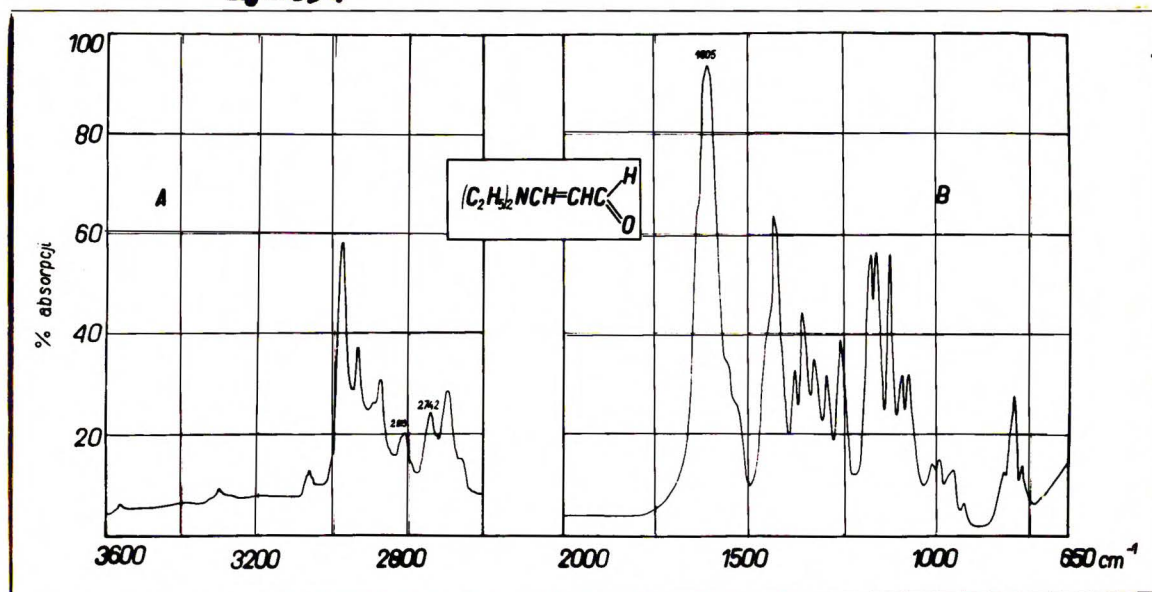
Rys.33



β-Dwumetylaminoakroleina: A) roztwór w  $\text{CCl}_4$   
B) film kapilarny czystej cieczy

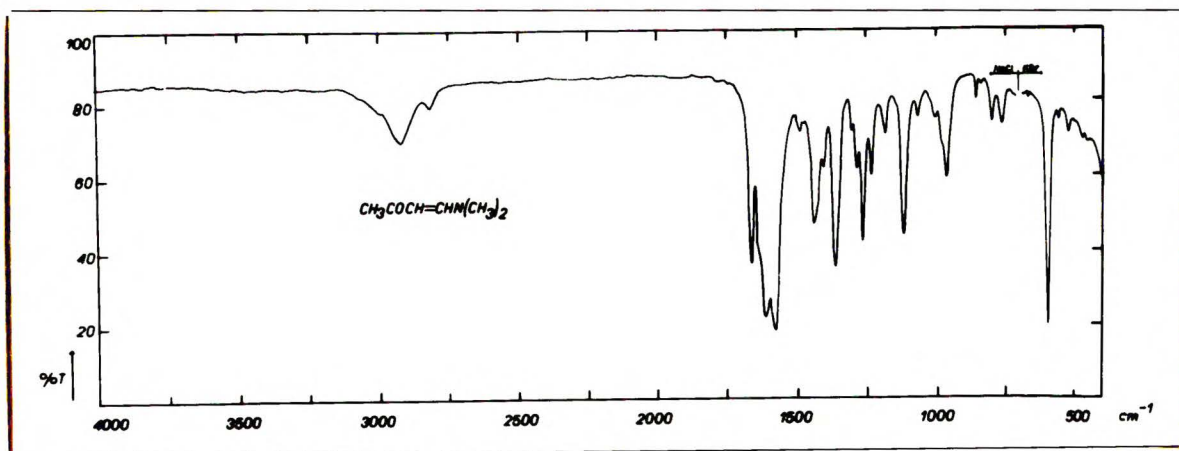


Rys.34



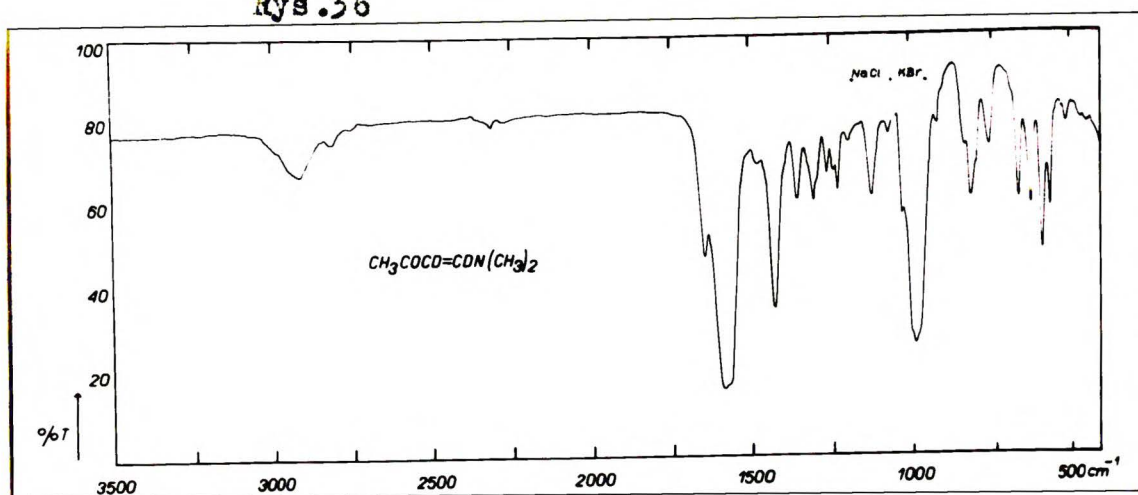
$\beta$ -Dwumetyloaminoakroleina : A) roztwór w  $\text{CCl}_4$   
B) film kapilarny czystej cieczy

Rys.35



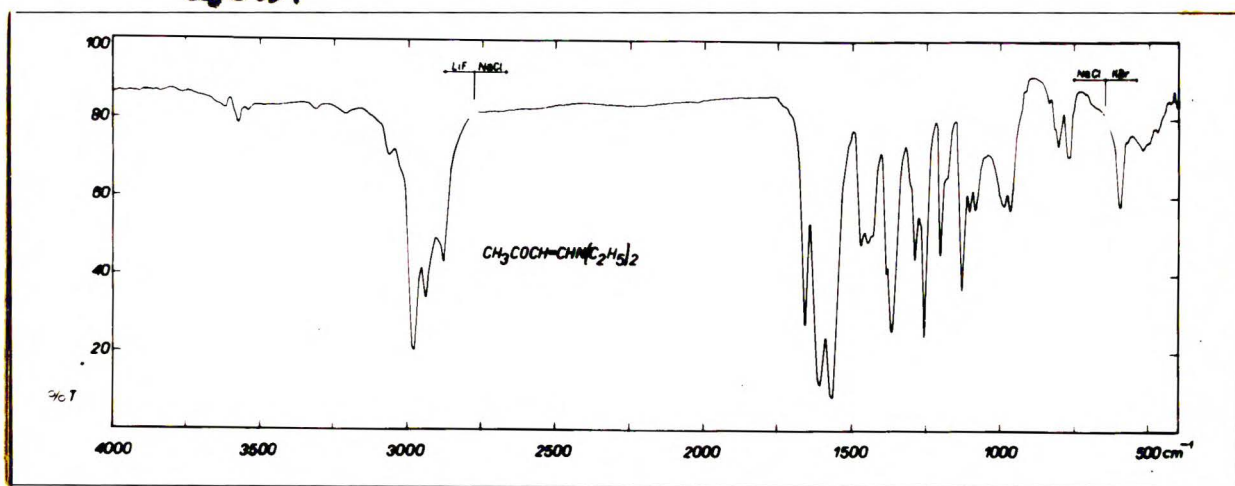
Metylo- $\beta$ -dwumetyloaminowinylketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.36



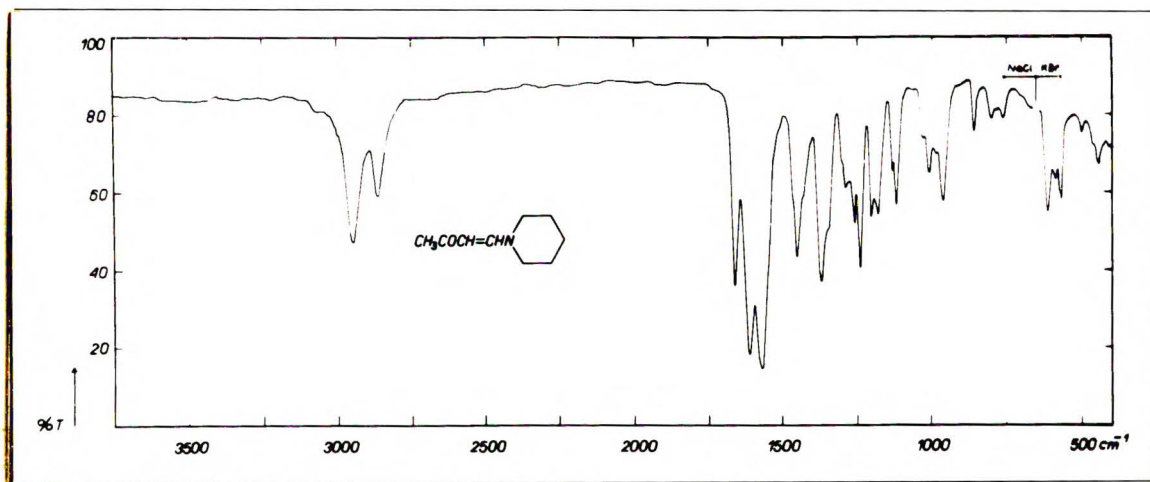
Metylo- $\beta$ -dwumetyloamino- $\alpha, \beta$ -dwudeuterowinylketon;  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.37



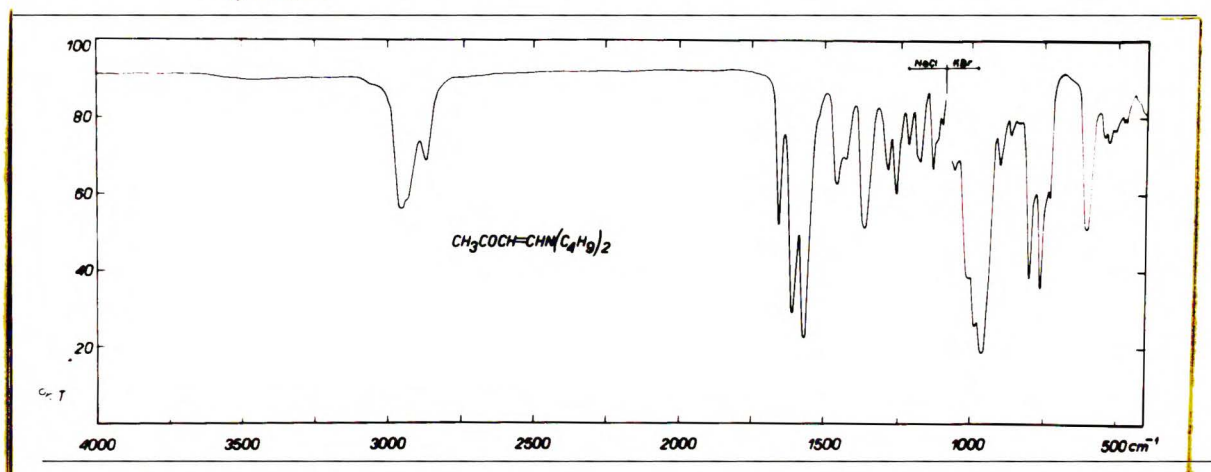
Metylo-β-dwuetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.38



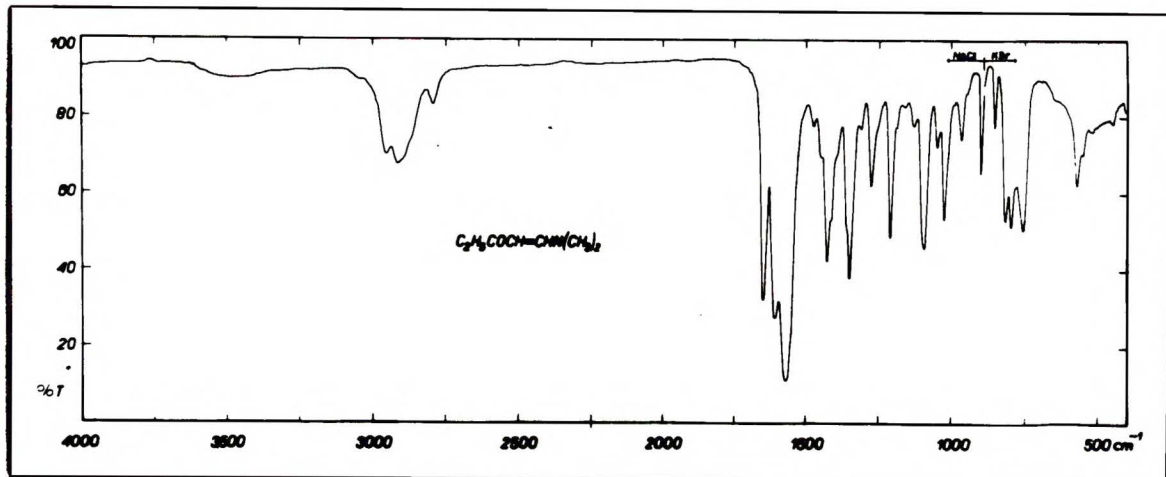
Metylo-β-piperydynowinyloketon  
Film kapilarny czystej cieczy

Rys.39



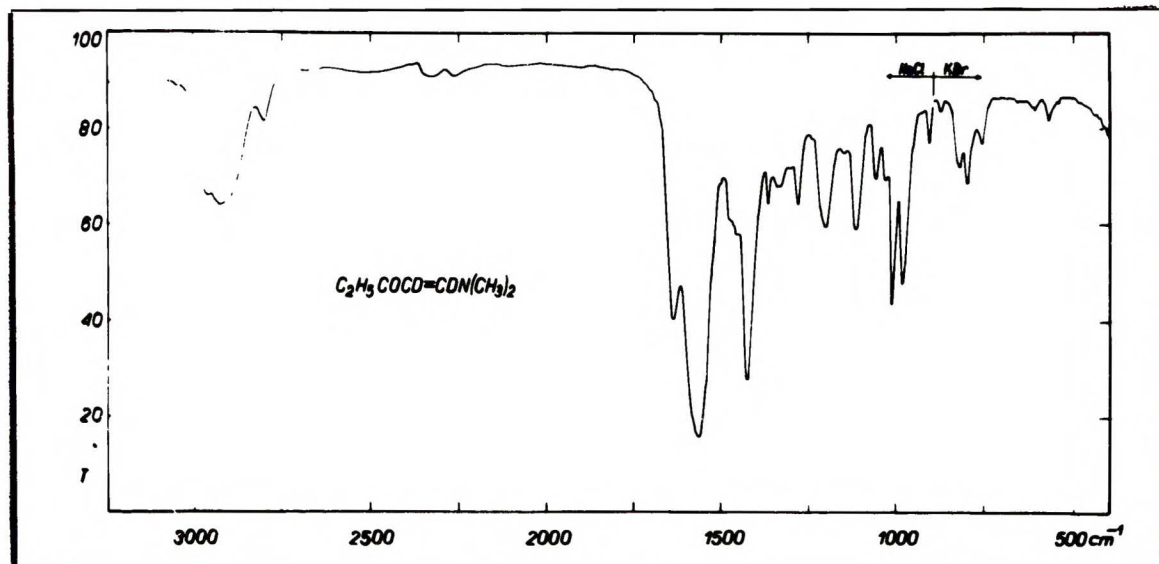
Metylo-β-dwuetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.40



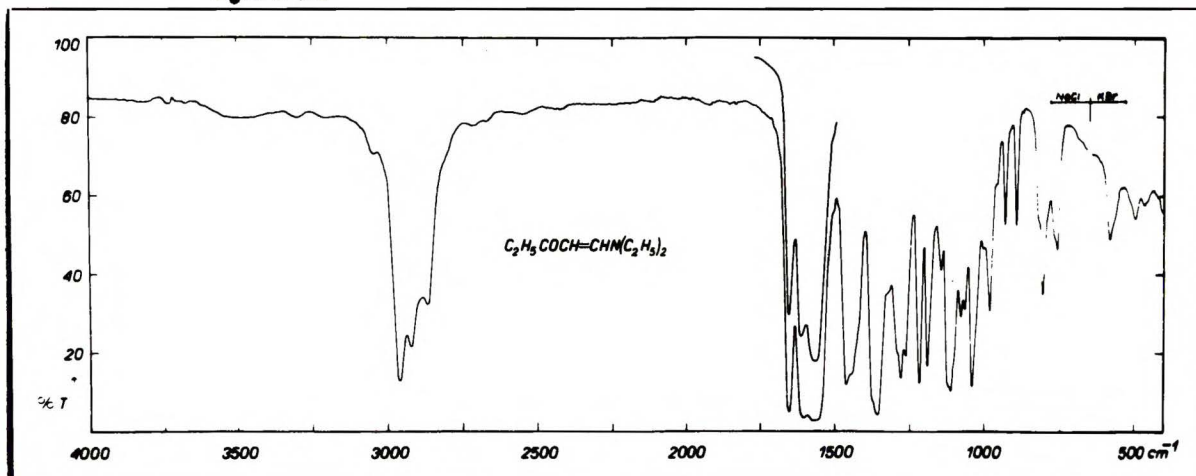
Etylo-β-dwumetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.41



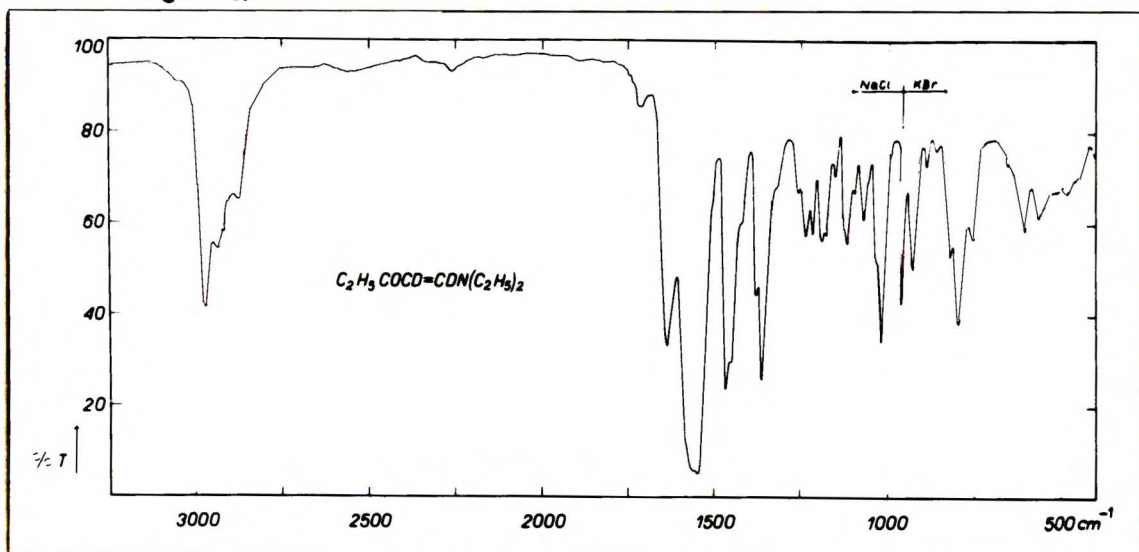
Etylo-β-dwumetyloamino-α,β-dwudeuterowinyloketon;  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.42



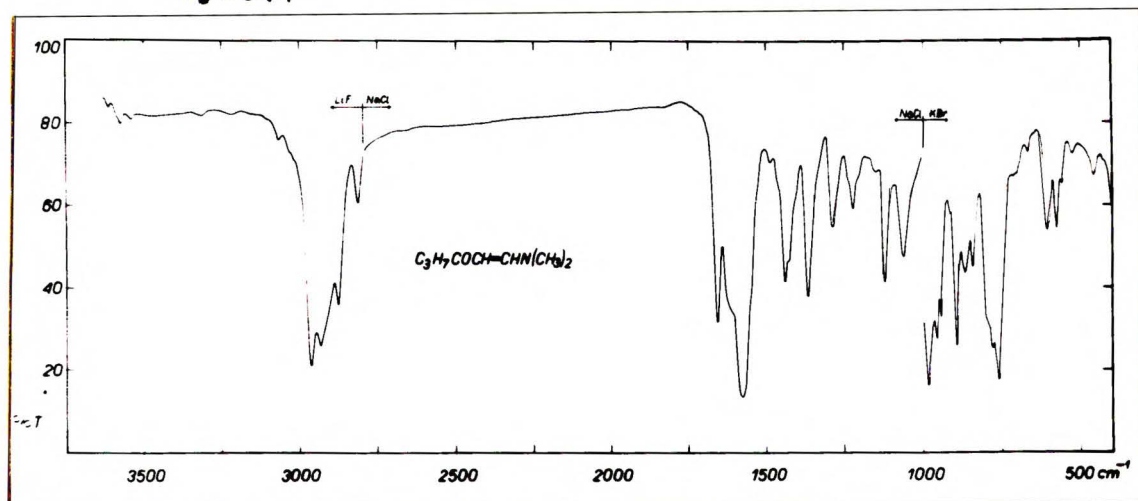
Etylo-β-dwuetyleaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.43



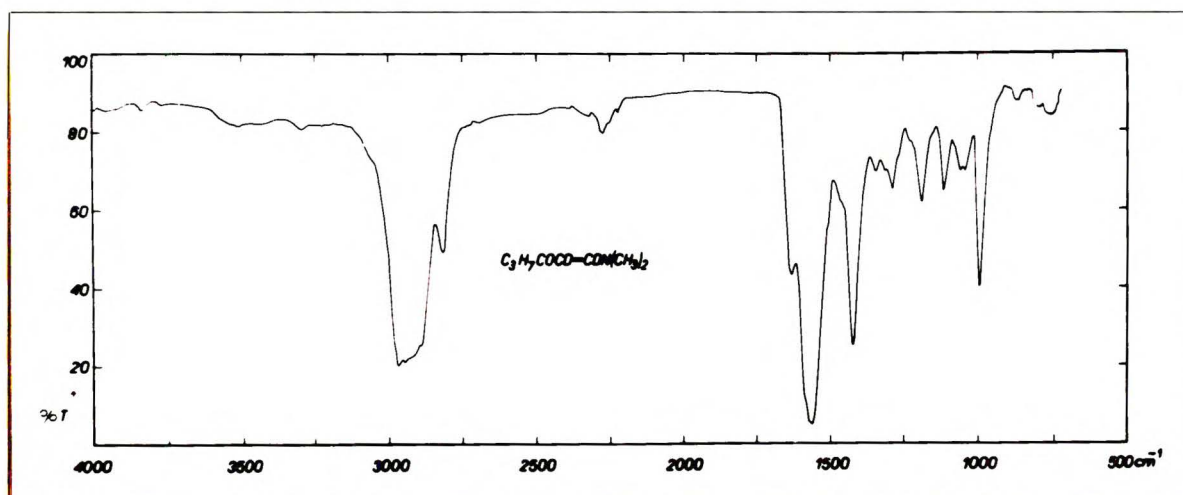
Etylo- $\beta$ -dwuetyloamino- $\alpha$ , $\beta$ -dwudeuterowinyloketon; film kapilarny czystej cieczy

Rys.44



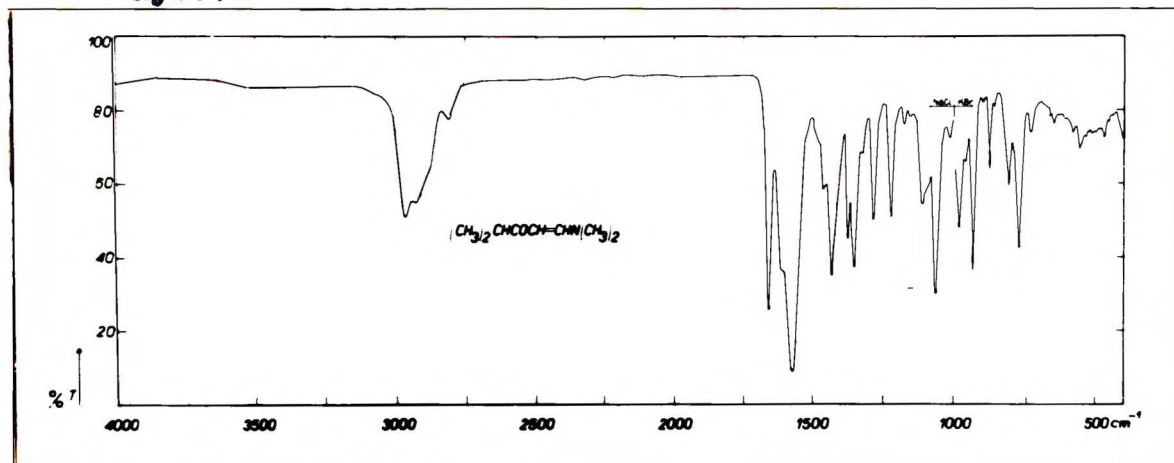
Propyle- $\beta$ -dwumetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.45



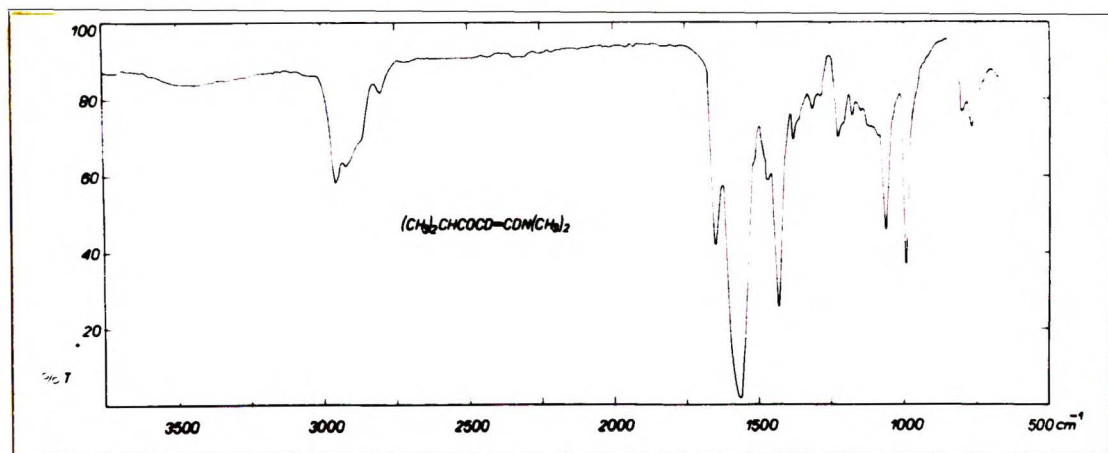
Propyle- $\beta$ -dwumetyloamino- $\alpha$ , $\beta$ -dwudeuterowinyloketon; film kapilarny czystej cieczy

Rys.46



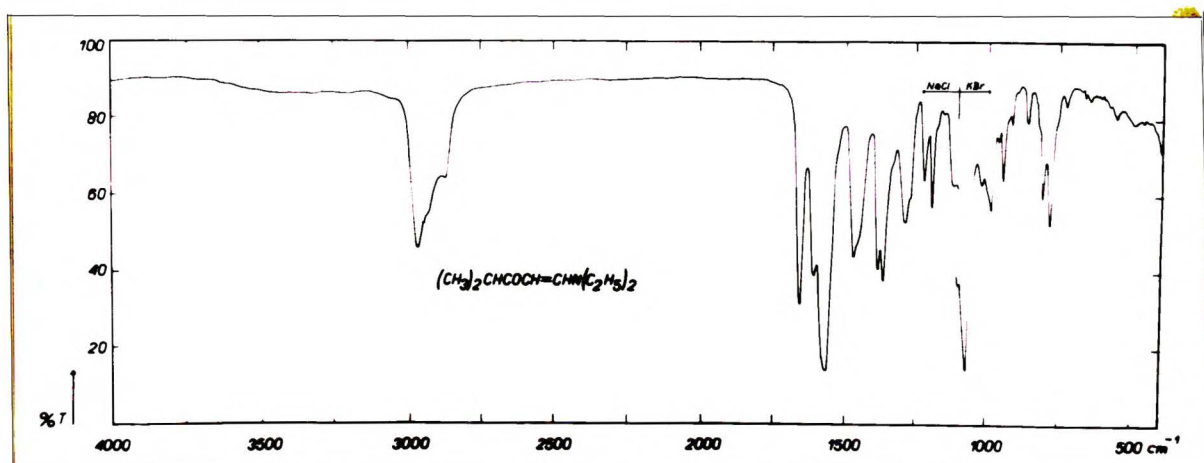
Izopropyl-β-dwumetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.47



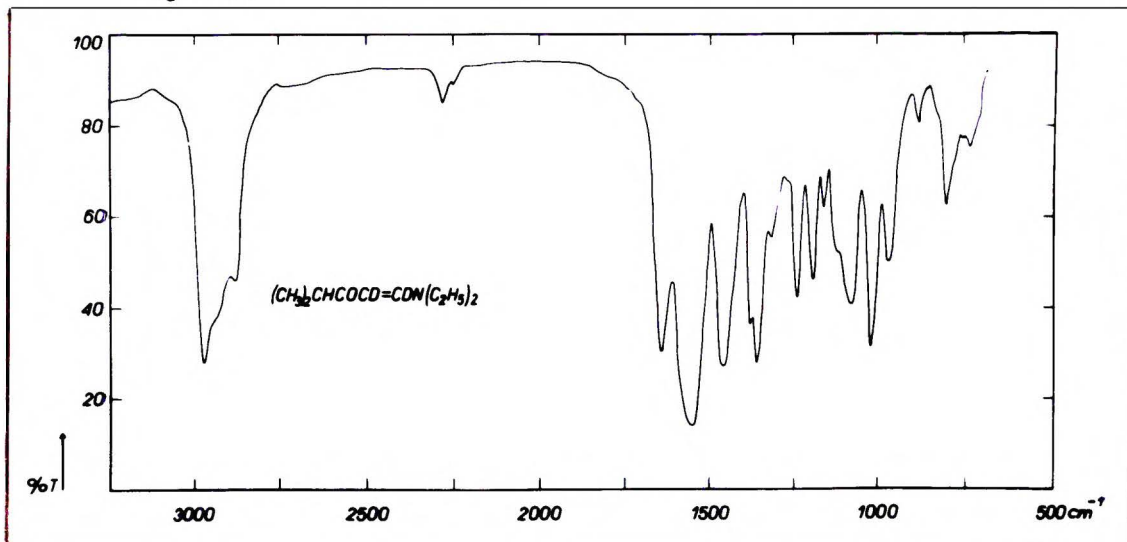
Izopropyl-β-dwumetyloamine-α,β-dwudeutero-  
winyloketon; film kapilarny czystej cieczy

Rys.48



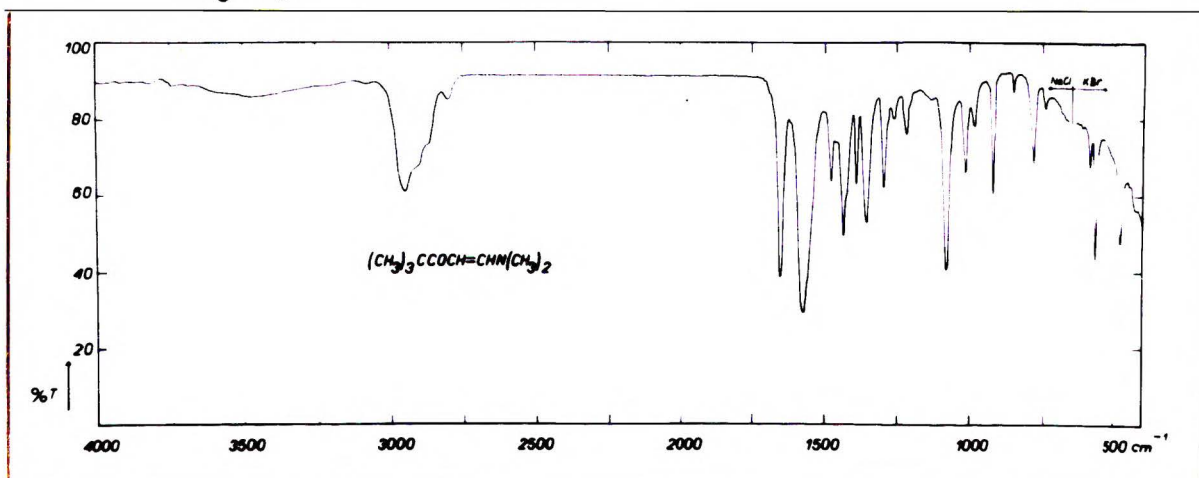
Izopropyl-β-dwuetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.49



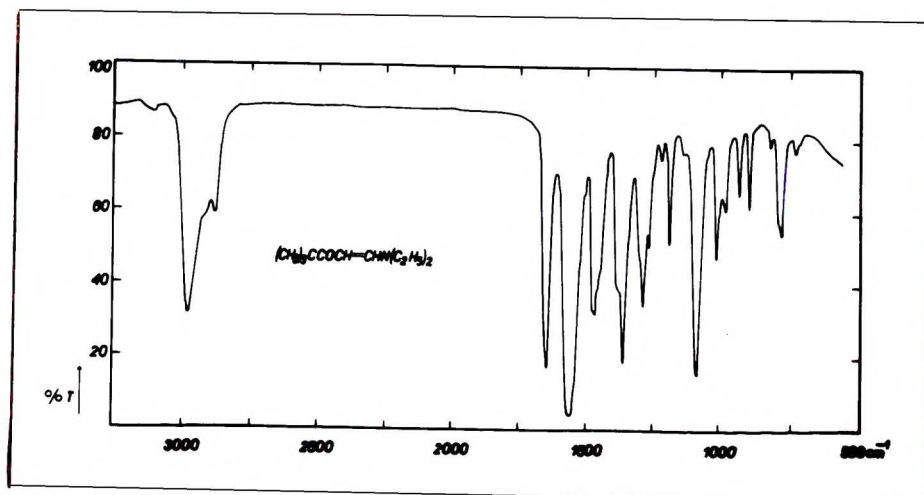
Izopropylo-β-dwuetyloamino-α,β-dwudeuterowinyloketon; film kapilarny czystej cieczy

Rys.50



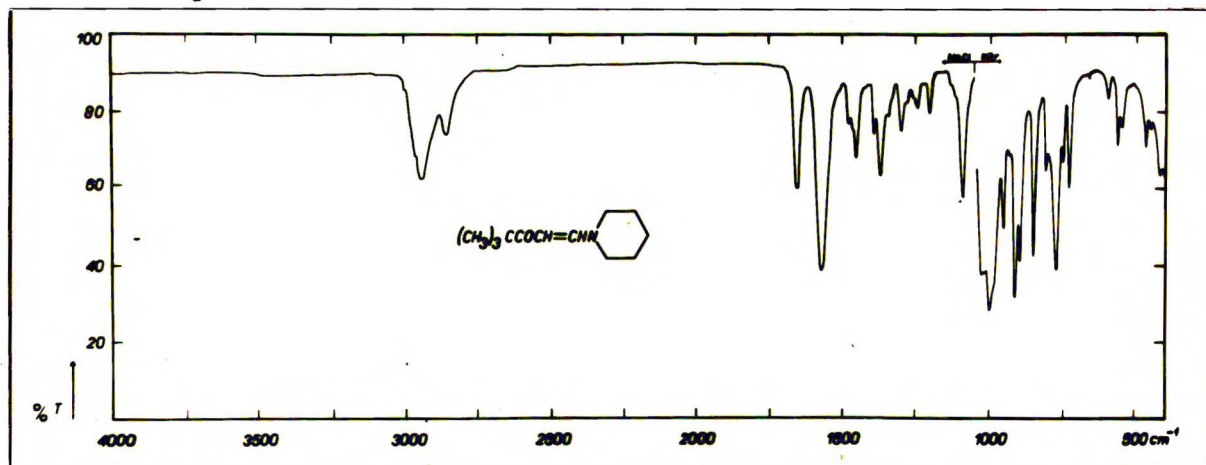
III-rz. Butylo-β-dwumetyloaminowinyloketon  
film kapilarny substancji stopionej

Rys.51

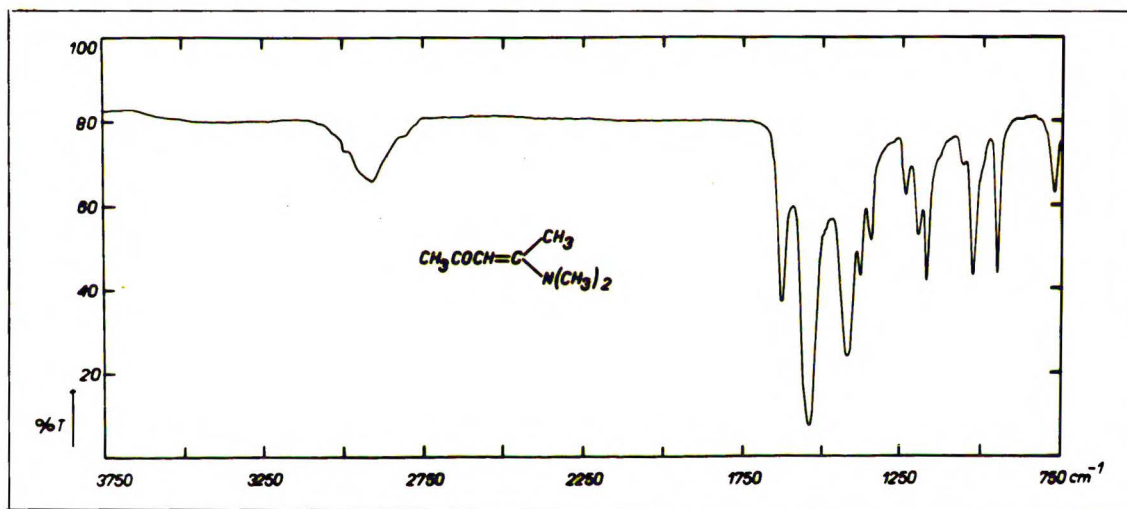


III-rz. Butylo-β-dwuetyloaminowinyloketon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.52

III-rz. Butyle- $\beta$ -piperydynowinylekten4000 ÷ 1000  $\text{cm}^{-1}$  film kapilarny substancji stopionej1000 ÷ 400  $\text{cm}^{-1}$  film kapilarny cz. subst. krystaliczna.

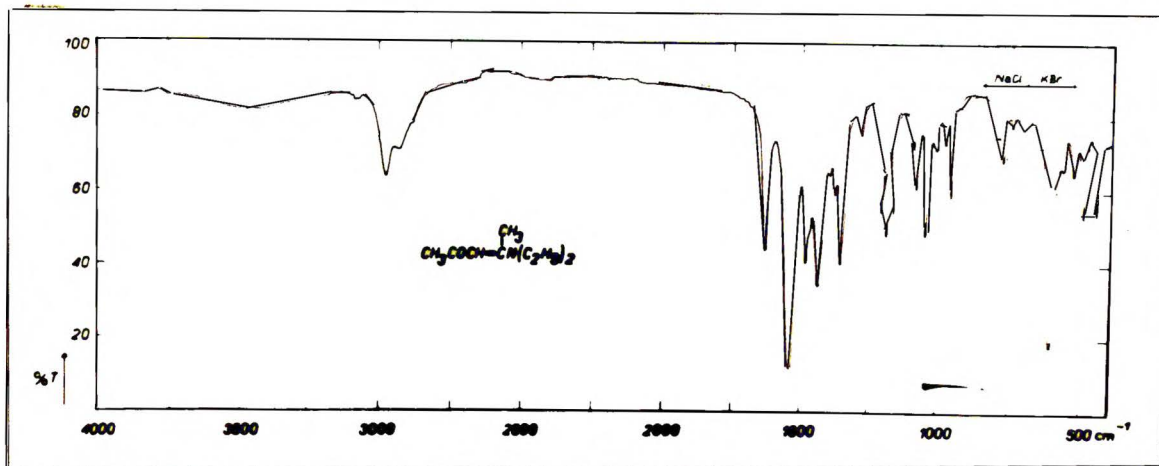
Rys.53



Dwumetyloaminoacetyloacetan

film kapilarny substancji stopionej

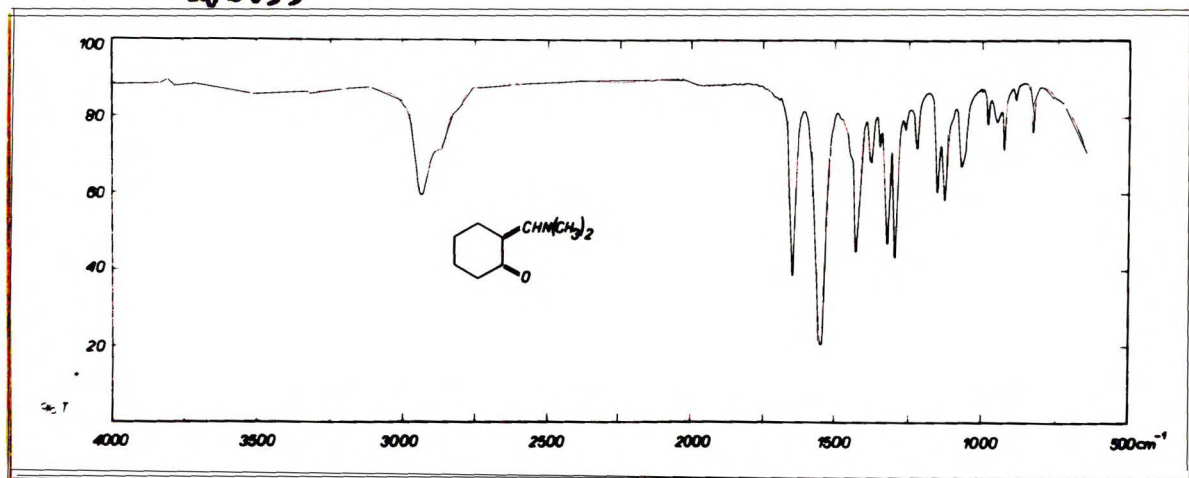
Rys.54



Dwaetyloaminoacetyloacetan

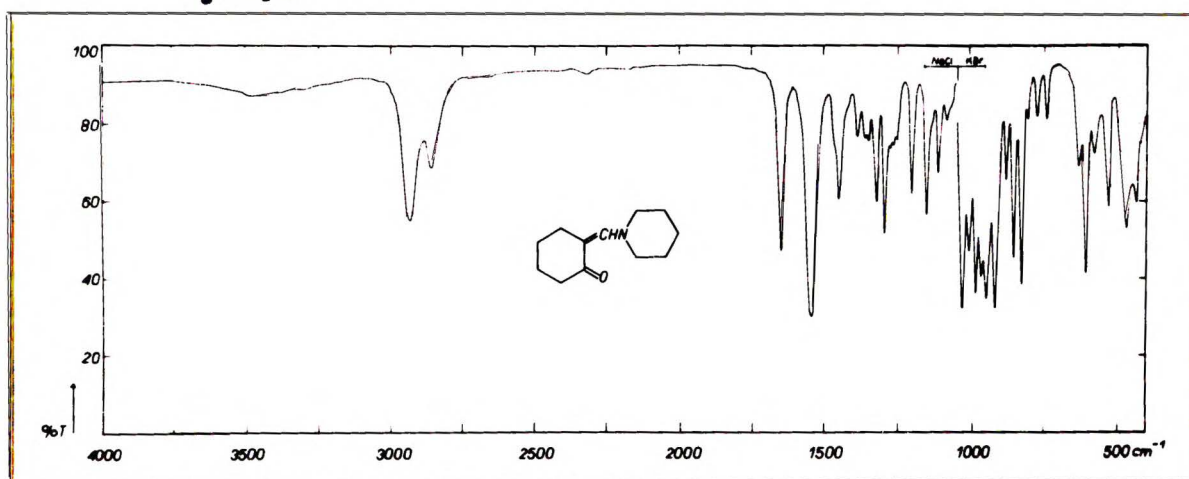
film kapilarny ciekłej cieczy

Rys.55



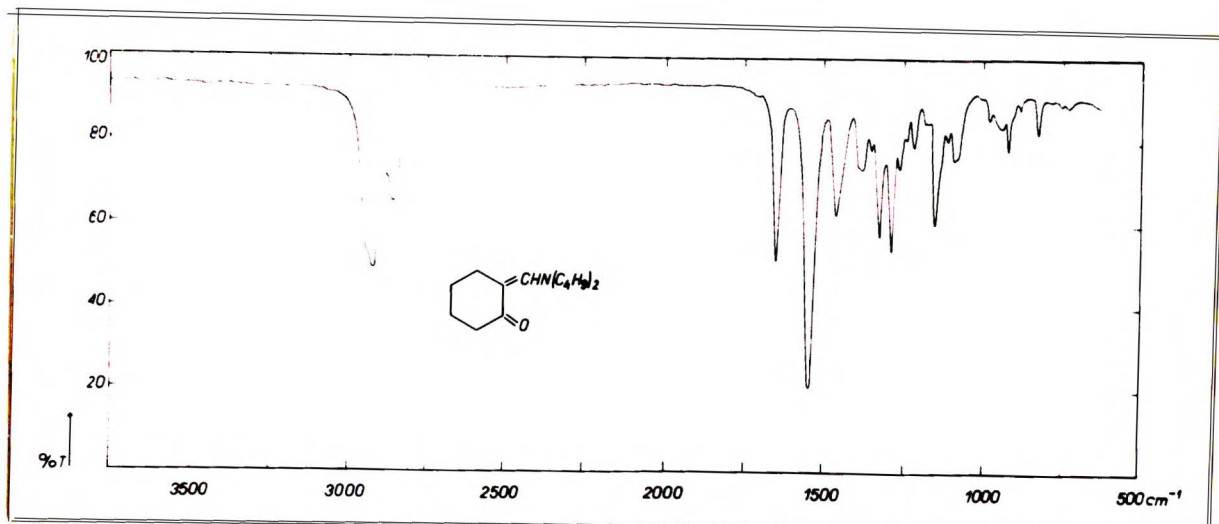
2-(Dwumetyloaminometyleno)cykloheksanon  
film kapilarny czystej cieczy

Rys.56



2-(Piperdynometyleno)cykloheksanon  
film kapilarny substancji stopionej

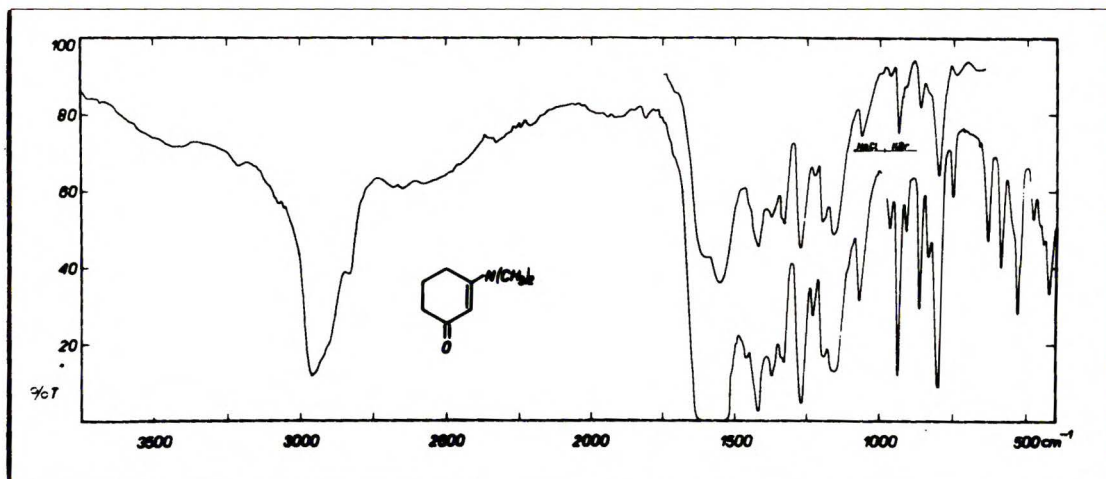
Rys.57



2-(Dwubutyloaminometylene)cykloheksanon  
film kapilarny czystej cieczy



**Rys. 58**



**1-(Dwumetyloamino)cykloheksen-1-en-3  
film kapilarny substancji stopionej**

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.11/1967



80000000225768