natorgüte Q eintritt, bei zu kleinem Querschnitt aber das Füllvolumen zu klein wird. Bei Wasserproben z. B. hat FEHER¹⁵ gezeigt, daß man optimale Empfindlichkeit erreicht, wenn die Wassermenge die Resonatorgüte Q auf $2/3$ verringert. Dies wurde bei Ammoniak bei ca. 1,7 mm Innendurchmesser erreicht.

5. Die Verwendung von Quarz- und Glasröhrchen bei ESR-Messungen

Quarz hat im allgemeinen geringere dielektrische Verluste als Glas. Außerdem besteht bei Glas die Ge-

fahr, daß es paramagnetische Beimischungen enthält. Es wurde aber festgestellt, daß zwischen Probenröhrchen aus Quarz und aus Jenaer Glas für ESR-Messungen praktisch kaum ein Unterschied besteht. Aus diesem Grunde und wegen der beträchtlichen Erleichterung der glasbläserischen Arbeiten wurde hier ausschließlich Jenaer Glas verwendet.

Für die Förderung dieser Arbeit danken die Verfasser dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Prof. Dr. G. SCHEIBE sowie dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung.

¹⁵ G. FEHER, Bell. System techn. J. 36 [1957].

Innermolekulare Wasserstoffbrücken und Tieffarbigkeit bei den Fluorenon-1-carbonsäuren

Von GÜNTHER DEMMERING * und FRIEDRICH DÖRR

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 19 b, 365—375 [1964]; eingegangen am 18. Dezember 1963)

Es wurden die UV-Absorptionsspektren der Lösungen verschiedener Fluorenon-carbonsäuren aufgenommen. In neutraler Lösung ist die sogenannte $n \rightarrow \pi^*$ -Bande der Ketogruppe die längstwellige Elektronenbande. Das Spektrum der Fluorenon-1-carbonsäure wird mit zunehmender Acidität des Lösungsmittels nach langen Wellen verschoben; die für das Auge dabei wahrnehmbare Verfärbung nach Rot rührt von einer Absorptionsbande her, die nach Intensität und Form die langwellig verschobene Ketobande zu sein scheint. Ähnlich wie das Spektrum in saurer Lösung verläuft das Remissionsspektrum der mit NaCl, KCl, Al_2O_3 oder MgO verriebenen festen Substanz.

Im IR-Spektrum der kristallinen Fluorenon-1-carbonsäure und bei Verwendung von $CHCl_3$ als Lösungsmittel wurden durch Vergleich mit dem Silbersalz und durch Deuterierung 6 OH-Valenzbanden identifiziert, die durch Wasserstoffbrückenbindung langwellig verschoben sind. Die scharfen OH-Banden verschwinden in Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel.

Es wird geschlossen, daß in der kristallinen Fluorenon-1-carbonsäure eine innere Wasserstoffbrücke zwischen Carboxyl-OH und Keto-O mit zwei nahezu gleich tiefen Potentialmulden vorliegt. Die tiefe Farbe scheint mit einer oxoniumähnlichen Struktur der Ketogruppe zusammenzuhängen.

Die Kristalle der Fluorenon-1-carbonsäure (II) sind zinnoberrot, während die der Fluorenon-3-(III) und der Fluorenon-4-carbonsäure (IV) gelb sind, wie das Fluorenon (I) selbst.

Die Ester und Salze der Fluorenon-1-carbonsäure sind als Kristalle ebenfalls gelb.

Diese „optische Anomalie“ wurde von HANTZSCH¹ mit einer Wechselwirkung der benachbarten Carbo-

* Auszug aus der Dissertation des Diplomchemikers GÜNTHER DEMMERING, TH München 1963.

¹ A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 49, 226 [1916].

nyl- und Carboxylgruppe in der Fluorenon-1-carbonsäure (II) erklärt, durch die sich ein „inneres Oxoniumsalz“ ausbilden soll. Dieser Schluß wird nahegelegt durch das Verhalten der 1-Säure (II) in Lösung: während die alkoholische Lösung gelb ist, ist die Lösung in Trifluoressigsäure, mit der sich sehr wahrscheinlich ein „äußeres“ Oxoniumsalz bildet, zinnoberrot. Bei einer neueren Untersuchung fanden TRÖSTER² und SIEGLITZ³ im IR-Spektrum der gelben Verbindungen III und IV je eine OH-Bande, bei der roten Verbindung (II) zwei OH-Banden, die TRÖSTER² einer zwischenmolekularen bzw. einer inneren H-Brücke zuordnet. Daß die 2-Chlor-Fluorenon-1-carbonsäure (V) wieder gelb ist, erklärt TRÖSTER² mit einer Störung der innermolekularen H-Brücke durch das benachbarte Chloratom.

Im folgenden wird zunächst untersucht, ob die tiefe Farbe von II von einer $n \rightarrow \pi^*$ - oder einer $\pi \rightarrow \pi^*$ -Elektronenbande herrührt. Dann wird versucht, aus den mit höherer spektraler Auflösung als bei TRÖSTER² aufgenommenen OH- und CO-Valenzschwingungsbanden einige Aussagen über die Struktur der inneren Wasserstoffbrücke zu gewinnen.

1. UV-Absorptionsspektren in verschiedenen Lösungsmitteln

Die im festen Zustand zinnoberrote Fluorenon-1-carbonsäure (II) löst sich in Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Alkohol und Dimethylsulfoxyd mit gelber Farbe. Dabei beobachtet man mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels eine wachsende Verschiebung der schwachen langwelligen Absorptionsbande, die die Farbe verursacht, nach kurzen Wellen: sie liegt in CCl_4 bei 24 500, in CHCl_3 bei 25 000, in Äthanol bei 26 500 und in Dimethylsulfoxyd bei 27 000 cm^{-1} .

Das Spektrum der 1-Säure (II) gleicht weitgehend dem der isomeren 4-Säure (IV) und damit auch dem des Fluorenons selbst, dagegen absorbiert (V) bei etwas größeren Wellenlängen als (II). In alkoholischer Lösung liegt das Maximum der „Farbbande“ bei 25 500 cm^{-1} (vgl. Abb. 1).

Mit zunehmender Acidität des Lösungsmittels wird die Farbbande der Fluorenoncarbonsäuren und die des Fluorenons selbst nach langen Wellen verschoben.

ben. So ist die Lösung von II in Trifluoressigsäure zinnoberrot (23 800 cm^{-1}), in H_2SO_4 (20 500 cm^{-1}) tiefrot (vgl. Abb. 2).

Abb. 1. Absorptionsspektren der Fluorenon-1-carbonsäure, der 2-Chlorfluorenon-1-carbonsäure und der Fluorenon-4-carbonsäure; $c = 10^{-4}$ -m. in Äthanol.

Die entsprechende Fluorenonbande erscheint von 26 500 cm^{-1} in Äthanol auf 25 000 cm^{-1} in Trifluoressigsäure und 18 500 cm^{-1} in konz. H_2SO_4 bathochrom verschoben (vgl. Abb. 3).

2. UV-Remissionsspektren

Um Aufschluß über die Lage der Farbbande in der roten kristallinen Fluorenon-1-carbonsäure zu erhalten, wurden nach der Methode von KORTÜM⁴ die UV-Remissionsspektren in einem geeigneten Verdünnungsmittel aufgenommen. Abb. 4 zeigt u. a. das Spektrum von I (5) und II (4) in standardisiertem (noch H_2O enthaltendem) Al_2O_3 . Das Feststoffspektrum zeigt ähnlichen Verlauf wie die entsprechenden Lösungsmittelspektren (Kurven 4 und 5); die Carbonylbande liegt jeweils bei 25 000 cm^{-1} . Bei Verwendung von Al_2O_3 , das bei 900° getrocknet wurde, oder von MgO erhält man ein stark verflachtes Spektrum der Säure. Die langwellige Absorption beginnt

² H. TRÖSTER, Diss., TH München 1961.

³ A. SIEGLITZ u. H. TRÖSTER, Chem. Ber. **96**, 2577 [1963].

⁴ G. KORTÜM, Z. physik. Chem. N.F. **18**, 110, 230 [1958]; Angew. Chem. **70**, 651 [1958].

Abb. 2 u. 3. Langwellige Verschiebung der Farbbande der Fluorenon-1-carbonsäure und des Fluorenons durch Säure; $c = 10^{-4}$ -m. in konz. H_2SO_4 bzw. CF_3COOH .

bereits bei $17\,000\text{ cm}^{-1}$, das Maximum liegt bei $25\,000\text{ cm}^{-1}$ (Kurve 1). Die Spektren des Fluorenons in standard. Al_2O_3 und in getrocknetem Al_2O_3 unterscheiden sich dagegen praktisch nicht. Das Feststoffspektrum der Fluorenon-1-carbonsäure erscheint also bei Verwendung von getrocknetem Al_2O_3 und von MgO gegenüber den Lösungsspektren stark verändert. Arbeitet man dagegen mit sorgfältig

Abb. 4. Remissionsspektren des Fluorenons und der Fluorenon-1-carbonsäure in verschiedenen Weißstandards ($c = 10^{-3}$ -m.); Mahldauer 24 Stunden.

tig getrockneten Alkalihalogeniden als Verdünnungsmittel für die Säure, so findet man die „Farbbande“ verhältnismäßig scharf und gegen die entsprechende Bande des Fluorenons um 3000 cm^{-1} langwellig verschoben bei $22\,000\text{ cm}^{-1}$, wie dies auch der roten Farbe der Kristalle entspricht. Alkalihalogenide können keine entsprechenden Bindungen eingehen, wie sie zwischen der Säure II und dem basischen Al_2O_3 möglich sind (2: in KCl, 3: in NaBr).

3. Diskussion der Elektronenspektren

3.1 Zuordnung der Absorptionsbanden

Die längstwellige Bande des Fluorenons um $25\,000\text{ cm}^{-1}$ ($\log \epsilon < 3$) wird von der Anregung eines der einsamen (n-) Elektronen am Ketosauerstoff in eine leere π -Bahn des ganzen Molekelgerüsts verursacht (n- π -Bande, Ketobande, Carbonylbande). Die im UV liegenden intensiveren Banden ($\log \epsilon > 3$) rühren von Übergängen innerhalb der π -Elektronen her (π - π -Banden). Die Bezeichnung L_a , L_b , B_b deutet auf die Analogie zu entsprechenden Aromatenbanden hin⁵.

Die Anregung in der n- π^* -Bande führt zu einem diradikalähnlichen Zustand, bei dem ein Elektron am Sauerstoff lokalisiert bleibt, während das andere über das Molekelgerüst wandern kann. Die Lage der Carbonylbande ist von der Ladungsdichte am Sauerstoff und in der CO-Bindung bestimmt, die wiederum durch mesomere und induktive Effekte mit den Substituenten bedingt ist. Im Benzophenon ist die Wechselwirkung zwischen den Ringen behindert, weil

⁵ F. DÖRR, Habil.-Schrift, TH München 1958.

sie aus sterischen Gründen nicht in einer Ebene liegen. Im Fluorenon liegt dagegen ein zentraler Fünfring mit entsprechend gespanntem Winkel vor, das Molekül ist eben, die $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande des Fluorenons liegt um 3000 Wellenzahlen längerwellig als beim Benzophenon.

Der übrige Teil des Fluorenonspektrums liegt nach Untersuchungen von DÖRR⁵ zwischen dem des Naphthalins und dem des Phenanthrens. Die B_b -Bande liegt beim Fluorenon an der gleichen Stelle wie im Anthracen und Phenanthren; die bei $30\,000\text{ cm}^{-1}$ beginnenden stark strukturierten Banden entsprechen einer Überlagerung der L_a - und der L_b -Banden des Naphthalins.

Die Spektren der Fluorenoncarbonsäuren haben im Sichtbaren und im UV den gleichen Aufbau und eine sehr ähnliche Lage wie das des Grundkörpers Fluorenon.

3.2 Lösungsmittleffekte

Die für die Fluorenonderivate gefundene „negative Solvatochromie“ in polaren Lösungsmitteln (Abschn. 2) ist ganz allgemein für $n \rightarrow \pi^*$ -Banden zu erwarten. Durch polare Lösungsmittel werden die freien Elektronenpaare am Sauerstoff beansprucht und ihre Anregungsenergie vergrößert, da der Grundzustand für $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge durch polare Lösungsmittel stärker stabilisiert wird als die Anregungszustände. Aus der Beobachtung, daß das Feststoffspektrum der Fluorenon-1-carbonsäure eine langwellige Bande zeigt (statt $24\,500$ in CCl_4 , $22\,000\text{ cm}^{-1}$ in KCl), die der orangeroten Farbe der Säure entspricht, folgt, daß durch die Kristallisation der angeregte Zustand energetisch mehr stabilisiert wird als der Grundzustand. Während in alkoholischer Lösung bei Fluorenon (I) und den isomeren Säuren II, III, IV die Farbbande übereinstimmend bei $26\,500\text{ cm}^{-1}$ liegt, erscheint sie in den Feststoffspektren bei verschiedenen Wellenzahlen (I und IV: $25\,000\text{ cm}^{-1}$, für II: $22\,000\text{ cm}^{-1}$). Bei der Fluorenon-1-carbonsäure sind zwei Konformationsisomere a und b mit verschiedenem Energieinhalt möglich.

Die tiefe Farbe von II hängt offenbar mit der Möglichkeit zusammen, über eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung einen sterisch und energetisch begünstigten 7-Ring auszubilden. Es ist anzunehmen, daß im Kristall die Form b vorliegt, die durch Ringbildung stabilisiert und daher energieärmer ist. Beim Erwärmen von II beobachtet man eine deutliche Aufhellung. Die Schmelze ist gelb – beim Abkühlen entstehen wieder die orangeroten Nadeln. Trotzdem verschwinden im IR-Spektrum auch in der Schmelze die Wasserstoffbrücken-Schwingungen nicht (vgl. Abschn. 4.2.3). Beim Lösen der Verbindung kommt es zur Ausbildung intermolekularer H-Brücken mit dem Solventen, was mit einer Aufhebung des inneren Chelatringes einhergeht. Die Farbaufhellung in Alkohol und Dimethylsulfoxyd hängt vermutlich damit zusammen; aber auch in CHCl_3 und in dem völlig unpolaren CCl_4 beobachtet man eine zwar geringere, aber immer noch deutliche hypsochrome Verschiebung der langwelligen Bande gegenüber der kristallinen Substanz.

3.3 Einfluß von Säuren auf die Spektren der Fluorenon-Derivate

Im allgemeinen gilt, daß sich die Säureprotonen an die Stellen hoher Elektronendichte – das sind bei den zu untersuchenden Substanzen die einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff – anlagern (exakter müßte man die Änderung der freien Energie bei der Protonenanlagerung untersuchen, in die auch die Entropie und die Solvationsenergien eingehen). Da die Anregung einer Carbonylgruppe in der Anregung eben eines solchen n -Elektrons beruht, werden durch Säuren die $n \rightarrow \pi^*$ -Banden im allgemeinen nach kurzen Wellen verschoben. Dies gilt als ein wesentliches Merkmal von $n \rightarrow \pi^*$ -Übergängen. Die Verschiebung der relativ schwachen Carbonylbande nach kurzen Wellen und eine gleichzeitige starke bathochrome Verschiebung der intensiven $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande führt bei manchen Ketonen schließlich zu einer Überlagerung der beiden Banden in stark polaren Lösungsmitteln. Die hier untersuchten Substanzen scheinen von dieser Regel abzuweichen. Fluorenon und seine Derivate zeigen in Säuren eine mit der Acidität des Lösungsmittels zunehmende langwellige Verschiebung der „Farbbande“ in den sichtbaren Bereich (vgl. Abb. 3), wodurch die sauren Lösungen farbiger erscheinen. Die Farbintensi-

vierung ist dabei nicht auf die Fluorenon-1-carbonsäure (II) beschränkt, steht also nicht mit der Möglichkeit der Bildung eines inneren 7-Ringes in Zusammenhang. Dagegen geben die tieffarbigsten Lösungen von Fluorenon und seinen Derivaten in konz. H_2SO_4 im Elektronenspinresonanz-Spektrometer (ESR) ein Signal, das auf die Bildung von Radikalen hinweist. Die Farbvertiefung ist aber nicht auf irgendwelche Zersetzungsprodukte der Fluorenon-Derivate in konz. H_2SO_4 zurückzuführen – die Testsubstanz konnte nach Tagen aus den dunklen Lösungen durch Verdünnen mit Wasser in reiner Form (geprüft am UV- und IR-Spektrum) wiedergewonnen werden. Wahrscheinlich entstehen bei der Reaktion mit Säuren Oxoniumsalze, die tief gefärbt sind. Für das Vorliegen von Oxoniumsalzen spricht auch die Tatsache, daß die Carbonylstreckfrequenz ($\nu_{\text{C=O}}$) von I bzw. II in konz. H_2SO_4 langwellig verschoben ist. Die Bande bei $18\,500\text{ cm}^{-1}$ beim Fluorenon und $20\,500\text{ cm}^{-1}$ bei der Fluorenon-1-carbonsäure (Abb. 2 und 3) kann so möglicherweise als eine durch Oxoniumsalzbildung entstehende neue „Salzbande“ beschrieben werden, die als solche dann

allerdings verhältnismäßig schwach wäre, während die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande kurzwellig verschoben und von intensiveren $\pi \rightarrow \pi^*$ -Banden überlagert sein müßte. Form und Intensität der längstwelligen Bande in verschiedenen Säuren sprechen dagegen mehr für eine langwellige Verschiebung der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande (vgl. Abb. 2).

Dieses Ergebnis bei den Fluorenon-Derivaten steht in Widerspruch zur oben zitierten Regel. Wenn aber durch Solvatationseffekte die n-Elektronen stärker gebunden werden als in unpolaren Lösungsmitteln, und gleichzeitig die π -Elektronen so deformiert werden, daß auch der niederste leere π -Term sehr stark absinkt, kann die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande auch – entgegen der allgemeinen Regel – nach langen Wellen verschoben werden.

Es sei noch erwähnt, daß auch die kristalline Fluorenon-1-carbonsäure ein sehr schwaches ESR-Signal gibt, im Gegensatz zum kristallinen Fluorenon und zum Fluorenon-1-carbonsäuremethylester. Wegen der geringen Intensität (ca. 10^{17} Elektronen/g) erscheint ein Zusammenhang mit der intensiven Farbe nicht sehr wahrscheinlich.

Abb. 5. IR-Spektren der Fluorenon-1-carbonsäure. a) in Chloroform (gesättigte Lösung), b) in Dimethylsulfoxyd (gesättigte Lösung), c) in KBr als Preßling (1 mg Säure pro 300 mg KBr).

4. IR-Spektren

4.1 Lösungen der Fluorenon-1-carbonsäure

Die Fluorenon-1-carbonsäure ist in den meisten Lösungsmitteln (CCl_4 , CS_2 , Hexan, Äther, Alkohol etc.) nur in so geringen Mengen löslich, daß eine IR-spektroskopische Untersuchung dieser Lösungen kein brauchbares Ergebnis bringt. In Chloroform, in dem die Säure relativ gut löslich ist, gleicht das IR-Spektrum weitgehend dem KBr-Feststoffspektrum der Substanz (vgl. Abb. 5). Es treten charakteristische OH-Schwingungsbanden bei 2670, 2740, 2905 und 2945 cm^{-1} auf. Die CO-Valenzschwingungen erscheinen bei 1730 und 1690 cm^{-1} , d. h. die Aufspaltung ist geringer als im KBr-Spektrum (1735 und 1665 cm^{-1}). Die IR-Spektren wurden in CHCl_3 in NaCl-Küvetten aufgenommen; im Vergleichsstrahl befand sich reines CHCl_3 . Die für II besonders charakteristischen OH-Banden bei 2670 und 2740 cm^{-1} erscheinen unabhängig von der Konzentration bei der gleichen Wellenzahl und im gleichen Intensitätsverhältnis.

Sehr gut löslich ist die Fluorenon-1-carbonsäure in Dimethylsulfoxyd. Die IR-Spektren lassen sich hier schon in sehr geringer Schichtdicke ($\sim 10 \mu$) zwischen Irtran-Fenstern aufnehmen. Die scharfen Banden bei 2670, 2740, 2905 und 2945 cm^{-1} sind verschwunden, dagegen treten bei 2990 und 2910 cm^{-1} zwei scharfe Banden auf, die aber — wie ein Vergleich mit dem Spektrum des reinen Lösungsmittels zeigt — als symmetrische und asymmetrische CH-Valenzschwingungen der Methylgruppen des Dimethylsulfoxyds zu deuten sind. Außerdem erscheint bei 1900 cm^{-1} eine breite Bande, desgleichen eine flache Absorptionszone zwischen 2600 und 2400 cm^{-1} (vgl. Abb. 5), die für II charakteristisch ist.

Die CO-Valenzschwingung ist nicht mehr aufgespalten. Man beobachtet in Dimethylsulfoxyd nur eine intensive Bande bei 1715 cm^{-1} .

4.2 IR-Untersuchung in KBr-Tabletten

Wegen der schlechten Löslichkeit der Fluorenon-1-carbonsäure und ihrer Derivate in inerten Lösungsmitteln wurden die Substanzen als KBr-Preßlinge vermessen. Das Festsubstanzspektrum von II zeigt im langwelligen Teil des Spektrums mehr und schärfere Banden als das Lösungsspektrum in CHCl_3 (Abb. 5). Die für die weiteren Betrachtungen besonders wichtigen ν_{OH} - und ν_{CO} -Schwingungen sind in beiden Spektren analog.

4.2.1 Die OH-Schwingungsbanden

In Abb. 6 ist das OH-Valenzschwingungsgebiet von II und IV wiedergegeben. Die Fluorenon-4-säure (b) zeigt das für dimere Säuren charakteristische Bild — eine breite Bande zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} (von ν_{CH} -Schwingungen überlagert) mit dem Maximum bei 3000 cm^{-1} und kleineren Satellitenbanden nach langen Wellen. Die scharfe Bande geringer Intensität bei 3420 cm^{-1} könnte von einem kleinen Anteil monomerer Fluorenon-4-säure herühren. Ganz anders ist das Spektrum der isomeren 1-Säure (a). Auch hier ist zwar der OH-Valenzschwingungsbereich um ca. 800 cm^{-1} langwellig gegenüber monomeren Säuren verschoben, aber es treten — im Gegensatz zu den dimeren Carbonsäuren — mehrere scharfe Banden auf.

Abb. 6. Vergleich der ν_{OH} - und der ν_{CH} -Schwingungen. a) der Fluorenon-1-carbonsäure, b) der Fluorenon-4-carbonsäure.

Um aus der Gesamtheit der Banden zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} die ν_{OH} -Banden zu isolieren, wurden die IR-Spektren der Fluorenon-1-carbonsäure und des Silbersalzes der Säure miteinander verglichen. Die Spektren des Silbersalzes und des Methylsters von II können keine OH-Banden aufweisen, die im genannten Schwingungsbereich auftretenden Banden sind als ν_{CH} -Schwingungen zuzuordnen (vgl. Abb. 7). Durch Vergleich der Spektren erkennt man, daß die Banden bei 3020 und 3080 cm^{-1} auf aromatische ν_{CH} -Schwingungen zurückzuführen sind. Nur in der freien Säure treten 6 Banden auf: $\nu = 2945, 2905, 2860, 2740, 2670$ (und 2580) cm^{-1} ; sie gehören zu ν_{OH} -Schwingungen.

Dieser Schluß wird durch Ersatz des Protons der Carboxylgruppe durch Deuterium und Vermessung der Fluorenon-1-deutercarbonsäure gefestigt (vgl. Abb. 8).

Abb. 7. Isolierung der ν_{OH} -Schwingungen in der Fluorenon-1-carbonsäure durch Vergleich mit dem Spektrum des Silbersalzes der Fluorenon-1-carbonsäure.

Abb. 8. ν_{OD} -Schwingungen der deutierten Fluorenon-1-carbonsäure.

Wird allgemein in einer Hydroxylverbindung das Proton durch Deuterium ersetzt, so ist nach der Beziehung $\bar{\nu} = (1/2 \pi) \cdot \sqrt{f/m}$ mit einer Verschiebung der OH-Frequenz um den Faktor $1/\sqrt{2} = 0,707$ zu rechnen. Im IR-Spektrum der frisch deutierten Carbonsäure beobachtet man neben den Banden bei 2945, 2740 und 2670 cm^{-1} , deren Intensität merklich abgeschwächt erscheint, neue Banden bei 2230, 2150 und 2030 cm^{-1} . Diese Banden sind auf Valenzschwingungen der O–D-Gruppe zurückzuführen. Auch bei Beachtung aller Vorsichtsmaßregeln ließ sich das Spektrum der vollständig deutierten Verbindung nicht erhalten. Die neuen Banden ver-

schwinden innerhalb von ca. 1 Stde. durch Rückaustausch des Deuteriums mit einem Wasserstoffatom. Aus der Form der Banden kann man folgern: die Bande bei 2945 cm^{-1} wird nach 2230, die bei 2900 nach 2160 und die bei 2740 nach 2030 cm^{-1} durch Deuterierung verschoben. Das gemessene Verhältnis $\nu_{\text{OH}} : \nu_{\text{OD}}$ beträgt in diesen Fällen 1,33, was in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen, für den harmonischen Oszillator berechneten Wert von 1,41 steht; die geringe Abweichung dürfte von der Anharmonizität herrühren.

Verbindungen, bei denen die gleiche räumliche Orientierung der Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe wie in der Fluorenon-1-carbonsäure gegeben ist, weisen, wie die Spektren der 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure und der Fluorenon-1,8-dicarbonsäure zeigen, mehrere intensive ν_{OH} -Banden auf. Die 7-Chlorfluorenon-1-carbonsäure ist von gleicher oranger Farbe wie die halogenfreie Säure und hat ν_{OH} -Banden bei den gleichen Wellenzahlen. Dagegen zeigt das IR-Spektrum der gelben, in Nachbarstellung der Carboxylgruppe halogensubstituierten 2-Chlorfluorenon-1-carbonsäure zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} keine charakteristischen ν_{OH} -Banden, dafür eine verhältnismäßig breite unstrukturierte Bande mit einem Maximum bei 3250 cm^{-1} . Von TRÖSTER² wurde dies als Folge einer starken Wechselwirkung der Hydroxylgruppe mit dem Halogen gedeutet.

4.2.2 Die Carbonylschwingungsbande

Die CO-Valenzschwingung in aromatischen Ketonen liegt bei 1660 cm^{-1} . Durch die Ringspannung infolge der Einebnung im Fluorenon wird die Carbonylfrequenz auf 1715 cm^{-1} erhöht. die ν_{CO} -Schwingung der Carbonsäuren liegt bei 1700 bis 1725 cm^{-1} . Durch den Einfluß von Arylsubstituenten wird die Frequenz auf 1675 cm^{-1} herabgedrückt (ν_{CO} der Fluorenon-1-carbonsäure = 1675 cm^{-1}).

Die Fluorenon-4-carbonsäure enthält die beiden CO-Banden an der gleichen Stelle, wie sie einzeln im Spektrum des Fluorenons und der Fluorencarbonsäure (VI) auftreten. In der isomeren Fluorenon-1-carbonsäure zeigen sich 2 CO-Banden bei 1665 und 1735 cm^{-1} (vgl. Abb. 9). Das Spektrum des Silbersalzes der Fluorenon-1-carbonsäure zeigt eine Bande bei 1715 cm^{-1} , die der Carbonylfrequenz im Fluorenon entspricht und außerdem Banden bei 1570 und 1610 cm^{-1} , die asymmetrischen und symmetrischen Streckschwingungen des Carboxylat-anions. Die 3,4-Benzofluorenon-1-carbonsäure zeigt

Abb. 9. Zuordnung der ν_{CO} -Schwingungen in der Fluoren-1-carbonsäure durch Vergleich mit den ν_{CO} -Frequenzen des Fluorenons, der Fluoren-1-carbonsäure und der Fluoren-4-carbonsäure.

ebenfalls zwei CO-Banden bei 1735 und 1665 cm^{-1} . Nach höheren Frequenzen verschoben liegen dagegen die Banden in der 2-Chlorfluoren-1-carbonsäure (1715 und 1750 cm^{-1}).

4.2.3 Abhängigkeit der OH-Banden von der Temperatur

Aufheizung bzw. Abkühlung der KBr-Tabletten bringt keine Verschiebung in der Lage der OH-Banden (vgl. Abb. 10). Selbst in der Schmelze (200 °C) liegen die Banden bei der gleichen Wellenzahl wie bei -130 °C. Dagegen ist das Intensitätsverhältnis der OH-Banden untereinander temperaturabhängig (vgl. Abb. 10 und Tab. 1). Die Isolierung der In-

tensitäten für die nur schwach ausgeprägten Banden ν_1 , ν_2 und ν_3 ist mit großer Unsicherheit behaftet. Unter „heißen Banden“ versteht man solche, die bei Temperaturerhöhung stärker werden (ν_2 und ν_4).

Um IR-Spektren auch bei Temperaturen der flüssigen Luft aufnehmen zu können, wurde ein eigener Küvettenhalter gebaut, der durch ein Kühlmittel auf niedere Temperaturen gebracht werden kann und der durch Wärmeleitung seinerseits den auf ihm angebrachten KBr-Preßling auf die gewünschte Temperatur bringt⁶.

4.2.4 Oberschwingungen der Fluoren-1-carbonsäure

Im nahen IR wurden die Fluoren-1-Derivate mit den Spektralphotometern Zeiss PMQ II und Beckman DU untersucht. Man erhielt keine scharfen Banden, die als Oberschwingungen der ν_{CO} - bzw. ν_{OH} -Frequenzen hätten gedeutet werden können. Einige scharfe Absorptionslinien im nahen IR konnten mittels Vergleichsspektren als Oberschwingungen der aromatischen ν_{CH} zugeordnet werden.

5. Diskussion der IR-Spektren

5.1 Die OH-Banden

Bei der Fluoren-1-carbonsäure kann man erwarten, daß sie, wie praktisch alle Carbonsäuren, als cyclisches Dimeres vorliegt, also intermolekulare Wasserstoffbrücken bildet. Innerhalb der Molekel kann es jedoch, im Gegensatz zur isomeren 4-Carbonsäure, auch zur Ausbildung eines inneren, sterisch besonders begünstigten 7-Ringes kommen.

Abb. 10. Intensitäten der ν_{OH} -Banden. a) bei Zimmertemperatur, b) bei -120 °C. II in KBr.

⁶ G. DEMMERING, Diss., TH München 1962.

Während nun das Spektrum der 4-Säure die für Carbonsäuredimere charakteristischen breiten, intensiven OH-Absorptionsbanden zeigt, weist die Fluoren-4-carbonsäure zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} OH-Banden auf, die für Carbonsäuren ungewöhnlich sind. Die langwellige Verschiebung um 800 cm^{-1} gegenüber der monomeren OH-Bande (ca. 3400 cm^{-1}) weist auf das Vorliegen starker Wasserstoffbrücken hin. Diese langwelligen ν_{OH} -Banden, deren Gesamtintensität deutlich geringer als für Dimere mit intermolekularen H-Brücken ist, sind gut ausgeprägt und verhältnismäßig scharf strukturiert (vgl. Abb. 6).

Dies und das Auftreten einer scharfen ν_{OH} -Bande bei 840 cm^{-1} , im Gegensatz zur Fluoren-4-carbonsäure, spricht für das Vorliegen sehr starker intramolekularer H-Brücken in der roten Fluoren-1-carbonsäure.

Wie das Spektrum in CHCl_3 zeigt, liegen diese intramolekularen Brücken auch in den gelben Lösungen vor. Die ν_{OH} -Banden sind, wie Versuche in CHCl_3 zeigen, konzentrationsunabhängig, eine Tatsache, die mit dem Vorliegen intermolekularer Brücken nicht vereinbar wäre. Zum gleichen Schluß kommt man aus der Temperaturunabhängigkeit der OH-Schwingungsfrequenzen der Fluoren-1-carbonsäure.

Aus dem Fehlen einer monomeren ν_{OH} -Bande bei 3400 cm^{-1} , dem Auftreten einer sehr schwachen Absorptionszone zwischen 2600 und 2400 cm^{-1} sowie einer intensiven Bande bei 1950 cm^{-1} kann man folgern, daß im Dimethylsulfoxyd (Abb. 5) die intramolekulare Brücke der Fluoren-1-carbonsäure gebrochen wurde und die Säure dafür intermolekulare H-Brücken mit den polaren Lösungsmittelmolekülen eingeht; der Sauerstoff des Dimethylsulfoxyds muß also stärker basisch, d. h. ein stärkerer Protonenakzeptor als der Carbonylsauerstoff sein. Die Bande bei 1950 cm^{-1} ist als eine besonders langwellige ν_{OH} -Schwingung anzusehen.

5.2 Die ν_{CO} -Bande

Wie die OH-, so werden auch die ν_{CO} -Frequenzen durch Wasserstoffbrückenbindung beeinflusst. FUSON und JOSIEN⁷ ordnen ohne nähere Begründung die längerwellige Bande bei 1665 cm^{-1} der Carboxylgruppe und die bei 1735 cm^{-1} der Ketogruppe zu. Wir ordnen die ν_{CO} -Frequenzen umgekehrt zu. Wie

aus Abb. 9 hervorgeht, finden sich in der Fluoren-4-carbonsäure zwei CO-Banden an den gleichen Stellen wie für die Keto- ν_{CO} -Bande im Fluoren (1715 cm^{-1}) und die Carboxyl- ν_{CO} -Bande in der Fluoren-1-carbonsäure (1675 cm^{-1}). In der Fluoren-4-carbonsäure beeinflussen sich beide CO-Frequenzen nicht; anders in der Fluoren-1-carbonsäure, ein weiterer Hinweis für das Vorliegen intramolekularer H-Brücken in letzterer.

Es ist einzusehen, daß durch H-Brückenbindung die Ketofrequenz von ursprünglich 1715 cm^{-1} auf 1665 cm^{-1} langwellig verschoben werden kann. Um aber auch eine Erklärung dafür zu finden, daß die ν_{CO} -Frequenz der Carboxylgruppen von 1675 auf 1735 cm^{-1} erhöht wird, muß man bedenken, daß Carbonsäuren allgemein als Dimere vorliegen, die ν_{CO} -Frequenz also schon durch intermolekulare H-Brücken geweitet ist, d. h. die ν_{CO} -Bande der „monomeren“ Fluorenoncarbonsäure liegt tatsächlich bei kürzeren Wellen. Die Erhöhung der ν_{CO} -Carboxylfrequenz läßt sich mit der Annahme einer intramolekularen H-Brücke erklären.

5.3 Beeinflussung der intramolekularen H-Brücken durch elektronenziehende Substituenten in 2-Stellung

Während die kristalline 7-Chlorfluoren-1-carbonsäure die gleiche orangerote Farbe wie die halogenfreie Säure hat, ist die 2-Chlorfluoren-1-carbonsäure gelb, desgleichen die 2-Nitroverbindung. Aus der geringen langwelligen Verschiebung der ν_{OH} -Bande in der 2-Chlorfluoren-1-carbonsäure (bei 3200 cm^{-1}) ergibt sich, daß durch den elektro-negativen Substituenten in 2-Stellung die Ausbildung einer starken intramolekularen H-Brücke verhindert wird. Da Banden zwischen 3000 und 2500 cm^{-1} fehlen, sind auch keine intermolekularen Brücken vorhanden. Dieser Schluß wird durch die Lage der CO-Frequenzen gestützt. Die Bande bei 1710 cm^{-1} entspricht der nur schwach langwellig verschobenen Ketofrequenz; durch die elektronenziehende Wirkung des Halogens kommt es zu einer Verringerung des CO-Abstandes in der Carboxylgruppe und damit zu einer Erhöhung der ν_{CO} -Frequenz von 1735 in der Fluoren-1-carbonsäure auf 1750 cm^{-1} in der 2-Chlorfluoren-1-carbonsäure.

⁷ N. FUSON u. M. L. JOSIEN, J. Amer. chem. Soc. **73**, 478 [1957]; Bull. Soc. chim. France **19**, 389 [1952].

6. Versuchsweise Deutung der OH-Banden durch ein Doppelpotential

ZIMMERMANN⁸ deutete die relativ große Zahl von ν_{NH} -Banden beim festen Imidazol durch die Annahme eines Potentials mit zwei ungefähr gleich tiefen Minima für die Protonen der Wasserstoffbrücke. Seine Vorstellungen scheinen auch zur Deutung der hier beschriebenen Spektren geeignet.

Bei der Fluorenon-1-carbonsäure (II) kann man nach ZIMMERMANN⁸, DODD und STEPHENSON⁹ die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung durch die beiden tautomeren Grenzstrukturen a) und b) beschreiben.

Das Proton bewegt sich innerhalb der Wasserstoffbrückenbindung in einem Potential mit zwei Minima, wobei das eine Minimum in der Nähe des Protonendonators, das zweite Minimum in der Nähe des Elektronendonators liegt. Ein häufiger Wechsel des Protons zwischen zwei Potentialminima läßt sich spektroskopisch an einer Term aufspaltung der Schwingungszustände nachweisen.

Es soll untersucht werden, ob sich die 6 ν_{OH} -Banden von II in ein Termschema einordnen lassen, das dem von ZIMMERMANN⁸ für Imidazol aufgestellten Schema entspricht. Nach den Vorstellungen von BATUEV¹⁰ lassen sich alle diese OH-Banden auf Kombinationsschwingungen der relativ energiereichen OH-Valenzschwingungen (H gegen O) mit den energieärmeren Schwingungen der Wasserstoffbrückenbindung (OH gegen O) erklären. Wenn es gelänge, von der Fluoren-1-carbonsäure im Kristall Ramanfrequenzen, nahe der Erregerlinie, zu bestimmen, wäre damit die Möglichkeit gegeben, die Frequenzen der Wasserstoffbrücken-Schwingung, die, je nach Stärke der Brücke, bei etwa 50 cm^{-1} liegen sollen, zu ermitteln. Diese niederen Ramanfrequenzen

müßten dann als Differenzen der ν_{OH} -Banden auftreten. Die Bestimmung derartig niedriger Ramanfrequenzen an farbigen Kristallen kann jedoch zur Zeit noch nicht durchgeführt werden; damit ist die Möglichkeit genommen, wie beim Imidazol den Abstand der unteren Terme direkt festzustellen.

Es wurde deshalb versucht, diesen Abstand aus der Temperaturabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses zweier Banden durch Anwendung des Boltzmann-Faktors zu ermitteln.

Für das Intensitätsverhältnis zweier Banden a und b, die zu Anregungen von verschiedenen Termen aus in den gleichen Endterm gehören, gilt bei den Temperaturen T_1 bzw. T_2 :

$$\left(\frac{I_a}{I_b}\right)_{T_1} : \left(\frac{I_a}{I_b}\right)_{T_2} = e^{-\frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

wobei: ΔE = Abstand der Ausgangsterme, gesucht, k = Boltzmann-Konstante, I_a = Intensität der Bande a, I_b = Intensität der Bande b.

Nach dieser Methode wurden die Energiedifferenzen ΔE der ν_{OH} -Banden aus Tab. 1 bestimmt. Die bei 2735 cm^{-1} und 2945 cm^{-1} liegenden Banden, die mit ν_1 und ν_4 bezeichnet werden, sind „heiße Banden“. Übergänge, die solchen „heißen Banden“ entsprechen, gehen von höheren Termen aus, die durch Temperatursteigerung stärker besetzt werden können.

Die nach der Methode über den Boltzmann-Faktor ermittelten Energiedifferenzen ΔE liegen in der Größenordnung, wie wir sie für die energiearmen Schwingungen der Wasserstoffbrückenbindung (OH...O) in der Fluoren-1-carbonsäure erwarten und wie sie beim Imidazol als Ramanfrequenzen gemessen werden konnten⁸. Diese Analogie ist ein Hinweis dafür, daß man auch die ν_{OH} -Banden der Fluoren-1-carbonsäure in ein Termschema einordnen kann und daß die von ZIMMERMANN am Beispiel des Imidazols abgeleiteten Vorstellungen über die Theorie der Wasserstoffbrückenbindung allgemeiner angewendet werden können. Zur Aufstellung eines vollständigen Termschemas wären jedoch Ramanmessungen unbedingt erforderlich.

⁸ H. ZIMMERMANN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **65**, 821 [1961].

⁹ R. E. DODD u. G. W. STEPHENSON, in: D. HADZI, Hydrogen Bonding, Pergamon-Press, S. 339, London 1959.

¹⁰ M. I. BATUEV, Zhurn. Fiz. Khim. **23**, 1399 [1949].

7. Vorstellungen zur Erklärung der Farbvertiefung der Fluorenon-1-carbonsäure

Aus den IR-spektroskopischen Untersuchungen der Fluorenoncarbonsäuren und ihrer Derivate ergibt sich u. a., daß nur diejenigen Verbindungen eine Farbanomalie zeigen, bei denen eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung besteht. Ein Vergleich der UV- und IR-Spektren zeigt andererseits, daß das Vorliegen von intramolekularen Wasserstoffbrücken — wie z. B. bei der Fluorenon-1-carbonsäure in unpolaren Lösungsmitteln — nicht unbedingt Farbvertiefung zur Folge hat.

Es besteht also kein direkter Zusammenhang zwischen Wasserstoffbrückenbindung und Farbvertiefung.

Die Auswertung der UV- und IR-Spektren des Fluorenon und der Fluorenon-1-carbonsäure ergab, daß in aciden Lösungsmitteln die Farbvertiefung von gelb bzw. orange nach rot-violett auf die Ausbildung eines Oxoniumsalzes zurückzuführen ist. Es ist daher zu vermuten, daß auch im Kristall die Farbvertiefung der Fluorenon-1-carbonsäure gegenüber ihrer Lösung in unpolaren Lösungsmitteln durch das Vorliegen von Oxoniumstrukturen bedingt wird. Derartige innere Oxoniumsalze — wie sie bereits von HANTZSCH¹ erwähnt werden — können sich dann ausbilden, wenn die Carbonyl- und Carboxylgruppe, wie in der Fluorenon-1-carbonsäure, benachbart sind. Im Kristall „springt“ dann das Proton der Carboxylgruppe zum Sauerstoff der Keto-Gruppe unter Ausbildung einer polaren Struktur b), siehe oben.

Mit dieser Deutung der Farbvertiefung steht die Tatsache in Übereinstimmung, daß die ν_{CO} -Bande der Ketogruppe von ursprünglich 1715 cm^{-1} im Fluorenon sowohl in der kristallinen Fluorenon-1-carbonsäure als auch in konz. H_2SO_4 auf etwa 1660 cm^{-1} um 55 cm^{-1} langwellig verschoben erscheint, während sie in der gelben Chloroformlösung nur um 25 cm^{-1} verschoben, bei 1690 cm^{-1} , auftritt.

In der energiereicheren Schmelze und in Lösungsmitteln dürften dann keine inneren Oxoniumsalze, wohl aber, wie erwähnt, Wasserstoffbrücken vorliegen.

Daraus soll nun nicht gefolgert werden, daß für den kristallinen Zustand die Wasserstoffbrückenbindung ausschließlich durch die polare Form (inneres Oxoniumsalz), für die Lösung durch die unpolare Form beschrieben wird, wohl aber, daß der Anteil der polaren Grenzstruktur (oder das Gewicht der

polaren Grenzstruktur) an der Wasserstoffbrückenbindung im roten Kristall wesentlich größer ist als in den gelben Lösungen.

8. Experimentelles

8.1 Apparat

Die UV-Absorptionsspektren wurden mit einem Zeiss-Spektral-Photometer PMQ II, die IR-Spektren mit einem IR-Spektrometer Perkin-Elmer 221 aufgenommen.

8.2 Substanzen

Deuterierung der Fluorenon-1-carbonsäure

Um in der Fluorenon-1-carbonsäure den aciden Wasserstoff durch Deuterium zu ersetzen, wurde vom gelben Silbersalz der Säure ausgegangen, aus dem durch Zusatz von DCl die zinnoberrote deuterierte freie Säure und ein flockiger Niederschlag von AgCl entsteht. Fluorenon-1-carbonsäure tauscht das auf diese Weise eingefügte Deuterium sehr schnell wieder gegen Protonen aus. Es ist daher erforderlich, die Verbindung möglichst rasch zu trocknen, mit D_2O zu waschen und mit KBr zu Tabletten zu verarbeiten, das vorher mit D_2O befeuchtet und rasch getrocknet wurde.

Temperatur [°K]	ν_1 2945	ν_2 2905	ν_3 2860	ν_4 2740	ν_5 2670	ν_6 2580 cm^{-1}
300	54	53	29	90	100	29
150	45	52	33	82,5	100	28,5
	„heiß“			„heiß“		

Tab. 1. Intensitäten der ν_{OH} -Banden der Fluorenon-1-carbonsäure bei verschiedenen Temperaturen, bezogen auf $I(\nu_5) = 100$.

Kombinierte Banden	Termdifferenzen ΔE berechnet [cm^{-1}]
ν_1/ν_2	43 (≈ 40)
ν_1/ν_4	22 (≈ 20)
ν_1/ν_5	38 (≈ 40)
ν_2/ν_4	21,5 (≈ 20)
ν_2/ν_5	1 (≈ 0)
ν_4/ν_5	22 (≈ 20)

Tab. 2. Termdifferenzen ΔE , berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Bandenintensitäten nach dem Boltzmann-Faktor.

Die Verfasser danken dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts, Herrn Professor Dr. G. SCHEIBE, für die Förderung dieser Arbeit, Herrn Professor A. SIEGLITZ für wertvolle Hinweise und Überlassung einiger Substanzen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für materielle Unterstützung.