

О. КИРРЕТ, ВИРГИНИЯ АРРО, И. АРРО

## ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЭТИЛОВЫХ ЭФИРОВ $\alpha$ , $\omega$ -ДИБРОМКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

В литературе данные об инфракрасных спектрах этиловых эфиров  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбонových кислот почти полностью отсутствуют. В [1] были сняты инфракрасные спектры указанных соединений, однако эти данные не были использованы для определения структуры исследуемых соединений. Более обширный материал опубликован по спектрам карбонových и моногалогенкарбонových кислот [2-5].

Целью настоящей работы было получение более полных спектральных характеристик этиловых эфиров  $\alpha$ -бром-,  $\omega$ -бром- и  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбонových кислот.

### Экспериментальная часть

**1. Синтез этиловых эфиров  $\omega$ -бромкарбонových кислот.** Этиловые эфиры названных кислот были синтезированы по методике, описанной в [6], из моноэтиловых эфиров дикарбонových кислот над солями серебра. Характеристика полученных соединений приводится в табл. 1.

Таблица 1

Этиловые эфиры	Т. кип., °C/1 мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	Содержание брома, %	
				найдено	вычислено
5-Бромвалериановой кислоты	73—75	1,461	1,313	38,6	38,3
6-Бромкапроновой кислоты	74—76	1,460	1,257	35,6	35,9
7-Бромэнантовой кислоты	76—80	1,4605	1,222	34,6	33,8
8-Бромкаприловой кислоты	99—105	1,4638	1,191	31,9	31,9
9-Бромпеларгоновой кислоты	105—110	1,4612	1,173	30,7	30,2

**2. Синтез  $\omega$ -бромкарбонových кислот.**  $\omega$ -Бромкарбонové кислоты были получены из соответствующих эфиров кипячением с 3%-ным раствором бромистого водорода в ледяной уксусной кислоте [7]. Характеристика полученных веществ приводится в табл. 2.

Таблица 2

Вещество	Т. кип., °C/мм рт. ст.	Т. плав., °C	Выход, %
5-Бромвалериановая кислота	106—110/1	39	94
6-Бромкапроновая кислота	142—143/3	36	75
7-Бромэнантовая кислота	131—134/1	29	80
8-Бромкаприловая кислота	138—142/1	36	71
9-Бромпеларгоновая кислота	145—149/1	35	81

**3. Синтез  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбоновых кислот.**  $\alpha$ ,  $\omega$ -Дибромкарбоновые кислоты были синтезированы из  $\omega$ -бромкарбоновых кислот кипячением с жидким бромом в присутствии красного фосфора [8]. Полученные продукты очищались вакуумной дистилляцией. Их свойства описаны в табл. 3.

Таблица 3

Вещество	Т. кип., °C/1 мм рт. ст.	Содержание брома, %		Выход, %
		найдено	вычислено	
2,5-Дибромвалериановая кислота	135	61,1	61,3	89
2,6-Дибромкапроновая кислота	136—137	58,5	58,2	96
2,7-Дибромэнантовая кислота	153—154	55,3	55,3	87,4
2,8-Дибромкаприловая кислота	162—164	53,5	53,0	77,4
2,9-Дибромпеларгоновая кислота	182—185	49,8	50,6	77,5

**4. Синтез этиловых эфиров  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбоновых кислот.** Для получения этиловых эфиров  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбоновых кислот соответствующие  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбоновые кислоты кипятили с хлористым тиоилом. Образовавшиеся при этом хлорангидриды сливали в абсолютный этанол и кипятили 4—6 ч с обратным холодильником [9]. Полученные эфиры перегонялись в вакууме. Результаты анализов приводятся в табл. 4.

Таблица 4

Этиловый эфир	Т. кип., °C/мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	Содержание брома, %		Выход, %
				найдено	вычислено	
2,5-Дибромвалериановой кислоты	97—101/1	1,4715	1,5399	56,7	55,4	67,2
2,6-Дибромкапроновой кислоты	108—110/1	1,4739	1,5061	54,1	53,0	79,0
2,7-Дибромэнантовой кислоты	115—118/1	1,4945	1,4713	50,4	50,7	83,1
2,8-Дибромкаприловой кислоты	155—162/3	1,4920	1,4401	48,4	48,5	95,5
2,9-Дибромпеларгоновой кислоты	150—152/2	1,4895	1,4221	46,7	46,5	90,4

**5. Синтез этиловых эфиров  $\alpha$ -бромкарбоновых кислот.** Этиловые эфиры названных кислот были синтезированы по методике, описанной в [10], из соответствующих карбоновых кислот. Результаты анализа этиловых эфиров  $\alpha$ -бромкарбоновых кислот приводятся в табл. 5.

Таблица 5

Этиловый эфир	Т. кип., °C/1 мм рт. ст.	$n_D^{20}$	$D_4^{20}$	Содержание брома, %		Выход, %
				найдено	вычислено	
2-Бромвалериановой кислоты	54—56	1,4511	1,290	36,5	35,9	74,7
2-Бромкапроновой кислоты	62—64	1,4522	1,259	38,8	38,3	87,7
2-Бромэнантовой кислоты	73—75	1,4530	1,221	34,0	33,8	80,2
2-Бромкаприловой кислоты	84—87	1,4545	1,188	32,7	31,9	58,6
2-Бромпеларгоновой кислоты	92—97	1,4555	1,162	30,5	30,2	71,4



Таблица 6

Вещество	Волновые числа, отвечающие абсорбционным максимумам
Этиловый эфир 2-бромвалериановой кислоты	600, 675, 730, 1040, 1060, 1100, 1165, 1205, 1280, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2850, 2870, 2930, 2960
Этиловый эфир 2-бромкапроновой кислоты	600, 675, 730, 1040, 1060, 1120, 1165, 1200, 1230, 1270, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2850, 2870, 2930, 2960
Этиловый эфир 2-бромэнантовой кислоты	600, 675, 730, 1040, 1060, 1120, 1160, 1185, 1230, 1280, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2850, 2870, 2925, 2960
Этиловый эфир 2-бромкаприловой кислоты	600, 675, 730, 1040, 1060, 1120, 1160, 1180, 1210, 1230, 1280, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2850, 2870, 2925, 2960
Этиловый эфир 2-бромпеларгоновой кислоты	600, 675, 730, 1040, 1060, 1120, 1160, 1180, 1210, 1230, 1280, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2850, 2870, 2925, 2960
Этиловый эфир 5-бромвалериановой кислоты	560, 645, 730, 1040, 1100, 1125, 1200, 1260, 1350, 1380, 1450, 1735, 2880, 2930, 2960
Этиловый эфир 6-бромкапроновой кислоты	560, 645, 730, 1040, 1100, 1125, 1200, 1260, 1350, 1380, 1450, 1470, 1735, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 7-бромэнантовой кислоты	560, 645, 730, 1040, 1100, 1125, 1195, 1260, 1350, 1380, 1450, 1470, 1735, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 8-бромкаприловой кислоты	560, 645, 730, 1040, 1100, 1125, 1190, 1260, 1350, 1380, 1450, 1470, 1735, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 9-бромпеларгоновой кислоты	560, 645, 730, 1040, 1100, 1125, 1190, 1260, 1350, 1380, 1450, 1470, 1735, 2860, 2930, 2960, 2980
Этиловый эфир 2,5-дибромвалериановой кислоты	565, 650, 710, 760, 900, 1035, 1100, 1160, 1190, 1290, 1350, 1450, 1470, 1745, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 2,6-дибромкапроновой кислоты	565, 650, 710, 760, 1035, 1100, 1170, 1190, 1285, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 2,7-дибромэнантовой кислоты	560, 600, 645, 675, 730, 1035, 1100, 1160, 1180, 1270, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 2,8-дибромкаприловой кислоты	560, 600, 645, 675, 730, 1035, 1100, 1160, 1180, 1270, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2860, 2930, 2960
Этиловый эфир 2,9-дибромпеларгоновой кислоты	560, 600, 645, 675, 730, 1035, 1100, 1160, 1180, 1270, 1350, 1380, 1450, 1470, 1745, 2860, 2930, 2960

**6. Спектральный анализ.** Для характеристики этиловых эфиров  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбоновых кислот в области волновых чисел 3200—2800, 2000—700 и 700—400  $\text{см}^{-1}$  были сняты инфракрасные спектры 15 соединений (см. табл. 6) на спектрометре УР-10 при толщине слоя 0,0026 мм.

В табл. 6 приводятся значения волновых чисел абсорбционных максимумов наиболее важных для интерпретации инфракрасных спектров.

### Обсуждение результатов

Валентное и деформационное колебания метиловой и метиленовой групп исследованных соединений характеризуются теми же частотами, что и парафиновые углеводороды [2].

Представляет интерес абсорбционный максимум в области 730  $\text{см}^{-1}$ ,



характеризующий колебания скелета с числом углеродных атомов более 4 [11].

Сравнение спектров исследуемых соединений показывает, что в спектрах 2,5-дибромвалериановой и 2,6-дибромкапроновой кислот наблюдается аномалия. В отличие от спектров других соединений здесь вместо максимума  $730\text{ см}^{-1}$  в той же области появляются 2—3 новые абсорбционные полосы. Это позволяет сделать вывод об изменении конфигурации углеводородного скелета названных соединений.

Валентному колебанию связи эфирной группы  $\text{C}=\text{O}$  отвечает абсорбционная полоса с частотой  $1735\text{ см}^{-1}$  [12].

Из всех изученных соединений поглощение при указанной частоте характерно лишь для этиловых эфиров  $\omega$ -бромкарбоновых кислот. В случае этиловых эфиров  $\alpha$ -бром- и  $\alpha, \omega$ -дибромкарбоновых кислот наблюдается сдвиг максимума абсорбции, характерного для валентных колебаний связи  $\text{C}=\text{O}$ , в сторону больших частот,  $\nu=1745\text{ см}^{-1}$ . Величина батохромического сдвига при этом  $+10\text{ см}^{-1}$ . Подобный сдвиг максимумов обусловлен влиянием атома брома, находящегося в  $\alpha$ -положении к эфирной группе. Величина батохромического сдвига ( $+10\text{ см}^{-1}$ ) указывает на то, что угол между связями  $\text{C}=\text{O}$  и  $\text{C}-\text{Br}$  в исследованных соединениях должен быть больше  $90^\circ$  [12].

Монобромпроизводные эфиров всех исследуемых кислот имеют интенсивную абсорбцию при частоте  $1040\text{ см}^{-1}$ , а дибромпроизводные — при частоте  $1035\text{ см}^{-1}$ . Эту абсорбционную полосу следует связать с валентными колебаниями, отвечающими связи  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  [12].

Области абсорбции от 1290 до 1270, от 1205 до 1180 и от 1170 до  $1160\text{ см}^{-1}$  можно связать с валентным колебанием связи  $\text{C}=\text{O}$  эфиров кислот с длинной углеродной цепью [13].

Из элементов структуры последними можно охарактеризовать абсорбционные максимумы, отвечающие валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{Br}$ .

Все этиловые эфиры  $\alpha$ -бромкарбоновых кислот дают в спектрах абсорбционные полосы, отвечающие валентным колебаниям связи  $\text{C}-\text{Br}$  при частоте 600 и  $675\text{ см}^{-1}$ , из которых наиболее интенсивна полоса при частоте  $675\text{ см}^{-1}$ .

Для валентных колебаний связи  $\text{C}-\text{Br}$  этиловых эфиров  $\omega$ -бромкарбоновых кислот также характерны две абсорбционные полосы с частотами 560 и  $645\text{ см}^{-1}$ . Интенсивность обеих полос примерно одинакова.

Особый интерес представляют спектры этиловых эфиров  $\alpha, \omega$ -дибромкарбоновых кислот. При сравнении инфракрасных спектров указанных соединений в области от 700 до  $400\text{ см}^{-1}$  со спектрами соответствующих  $\alpha$ - и  $\omega$ -монобромпроизводных наблюдается аддитивность спектров этиловых эфиров высших  $\alpha, \omega$ -дибромкарбоновых кислот, т. е. спектры  $\alpha, \omega$ -дибромпроизводных этиловых эфиров карбоновых кислот отражают валентные колебания связи  $\text{C}-\text{Br}$  этиловых эфиров как  $\alpha$ -, так и  $\omega$ -бромкарбоновых кислот.

В то же время картина резко меняется в случае этилового эфира  $\alpha, \omega$ -дибромкапроновой кислоты, содержащей 5 или 6 атомов углерода.

Аддитивность спектра исчезает и при частотах 565 и  $650\text{ см}^{-1}$  появляются две новые абсорбционные полосы, которые отличаются от максимумов спектров  $\omega$ -бромпроизводных как расположением, так и интенсивностью. Если для этиловых эфиров  $\omega$ -бромкарбоновых кислот интенсивность абсорбционных полос примерно одинакова, то для эфиров 2,5-дибромвалериановой и 2,6-дибромкапроновой кислот характерно значительное преобладание интенсивности полосы, отвечающей частоте  $650\text{ см}^{-1}$ , над интенсивностью полосы при частоте  $665\text{ см}^{-1}$ .



Эти изменения указывают на взаимное влияние двух атомов брома в молекулах эфиров 2,5-дибромвалериановой и 2,6-дибромкапроновой кислот, которое не может быть объяснено эффектом индукции, так как последний не исчезает скачкообразно.

### Выводы

Результаты инфракрасного спектрального анализа этиловых эфиров  $\alpha$ ,  $\omega$ -дибромкарбоновых кислот показали, что в молекулах этиловых эфиров 2,5- и 2,6-дибромкарбоновых кислот наблюдается изменение конфигурации углеводородных скелетов и взаимное влияние двух атомов брома.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Elvain S. M. M., Weyna L., J. Am. Chem. Soc., **81**, 2579 (1959).
2. Flett U. St. C., J. Chem. Soc., **1951**, 962 (1951).
3. Corich P. J., Champman D., J. Chem. Soc., **1957**, 1746 (1957).
4. Thompson Torkington, J. Chem. Soc., **1945**, 640 (1945).
5. Goulden J. D. S., Spectrochim. acta, **6**, 129 (1954).
6. Organic Syntheses, **26**, N. Y. — London, 1946, p. 52.
7. Hunsdiecker H., Hunsdiecker C., Chem. Ber., **75**, 291—297 (1942).
8. Merchant, Wickert, Marvel, J. Am. Chem. Soc., **49**, 1830—1831 (1927).
9. Синтезы органических препаратов, **3**, М., 1952, с. 124.
10. Reinheckel H., Chem. Ber., **93**, 2227 (1960).
11. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963, с. 24.
12. Наканиси К., Инфракрасные спектры и строение органических соединений, М., 1965, с. 55.
13. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул, М., 1963, с. 421.

Институт химии  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
18/II 1970

O. KIRRET, VIRGINIA ARRO, I. ARRO

### MÕNEDE $\alpha$ , $\omega$ -DIBROMOKARBOKSÜÜLHAPETE ETÜÜLESTRITE INFRAPUNASED SPEKTRID

Sünteesiti 15  $\alpha$ -bromo-,  $\omega$ -bromo- ja  $\alpha$ ,  $\omega$ -dibromokarboksüülhappe etüülestrit ja võeti nende infrapunased spektrid. Spektraalanalüüsi tulemused näitasid, et esineb 2,5-dibromopentaanhappe ja 2,6-dibromoheksaanhappe etüülestrite süsivesinikskeleti konfiguratsiooni muutumine ja kahe broomi aatomi vaheline vastastikune mõjutamine.

O. KIRRET, VIRGINIA ARRO, I. ARRO

### INFRARED SPECTRA OF ETHYL ESTERS OF SOME $\alpha$ , $\omega$ -DIBROMOCARBOXYLIC ACIDS

The ethyl esters of 15  $\alpha$ -bromo-,  $\omega$ -bromo- and  $\alpha$ ,  $\omega$ -dibromocarboxylic acids were synthesized and the infrared absorption spectra of these compounds were determined by means of a spectrophotometer UR-10. The regions studied were 3200—2800, 2000—700 and 700—400  $\text{cm}^{-1}$ . The ethyl esters of 2,5-dibromopentanoic and 2,6-dibromohexanoic acids showed changes in band positions between 700—400  $\text{cm}^{-1}$ . This may be due to interaction of two bromine atoms and changes in the configuration of the hydrocarbon skeleton of those compounds.