

Gerhard Simchen

Reaktionen mit Halogenwasserstoffaddukten der Nitrile, IV¹⁾

Zur Struktur von 6-Chlor-pyridonen-(2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart

(Eingegangen am 9. Juni 1969)

Die Struktur von 6-Chlor-pyridonen-(2) wird mit Hilfe von Molekulargewichtsbestimmungen, IR-, NMR- und UV-Spektren untersucht. Konzentrierte Lösungen der Pyridone in Chloroform enthalten vorwiegend Dimere. IR-Spektren zeigen im kristallinen Zustand die Lactamstruktur an. Monomere 6-Chlor-pyridone-(2) stehen mit 6-Chlor-2-hydroxy-pyridinen im Gleichgewicht. Die Lage des Gleichgewichts ist stark lösungsmittelabhängig.

Reactions with Hydrogen Halide Adducts of Nitriles, IV¹⁾

The Structure of 6-Chloro-2-pyridones

The structure of 6-chloro-2-pyridones in solid state and in solution is investigated by molecular weight determinations and i. r., n. m. r., and u. v.-spectra. Concentrated solutions of the pyridones in chloroform contain mainly dimers. The i. r.-spectra show that in the solid state the substances are present in the pyridone form. In solution monomeric 6-chloro-2-pyridones are in equilibrium with appreciable amounts of their hydroxy tautomers. The position of the equilibrium depends strongly on the solvent.

pK-Messungen an 3-Chlor-isochinolonen-(1)²⁾ hatten gezeigt, daß wie bei substituierten Pyridonen³⁻⁷⁾ durch den -I-Effekt des Chloratoms der Anteil der Hydroxyform im Gleichgewicht erhöht wird. Molekulargewichtsbestimmungen in Chloroform zeigen, daß 6-Chlor-pyridone-(2) mit ihren Dimeren im Gleichgewicht stehen; das zweifache Molekulargewicht wird nie überschritten. Trägt man den Prozentanteil der Dimeren gegen die Molalität der Lösung auf (Abbild. 1), so läßt sich durch Extrapolation ermitteln, daß weitgehende Assoziation bei Konzentrationen um $3-6 \cdot 10^{-1}$ Mol/kg eintritt. Da Alkylreste in 3-Stellung die Assoziation über N-H...O=C-Wasserstoffbrücken (Pyridon-(2)⁸⁾ und Lactame⁹⁾) sterisch hindern, nimmt die Stabilität der Dimeren bei 3 und 4 geringfügig ab.

¹⁾ III. Mitteil.: G. Simchen, Chem. Ber. 103, 389 (1970), vorstehend.

²⁾ G. Simchen und W. Krämer, Chem. Ber. 102, 3666 (1969).

³⁾ R. D. Chambers, J. Hutchinson und W. K. R. Musgrave, J. chem. Soc. [London] 1964, 5634.

⁴⁾ R. E. Banks, J. E. Burgess, W. M. Cheng und R. N. Haszeldine, J. chem. Soc. [London] 1965, 575.

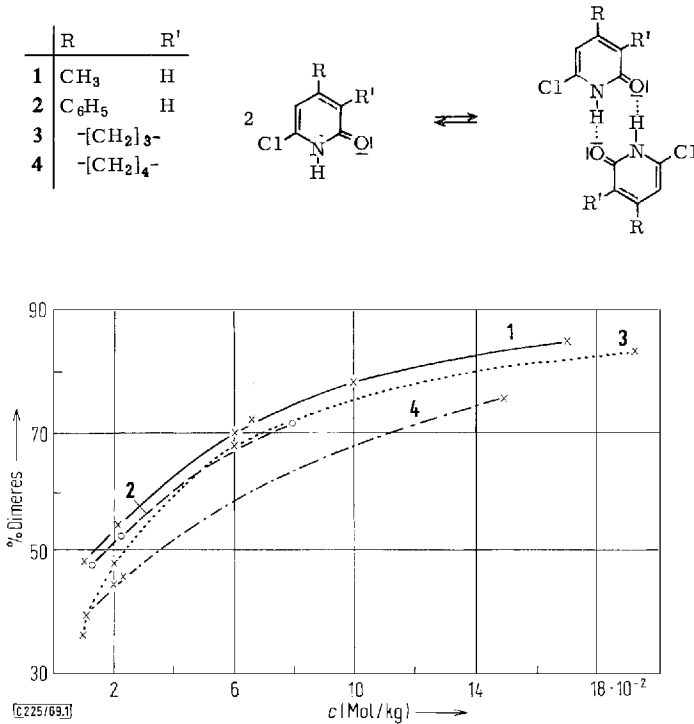
⁵⁾ H. Roedig und G. Märkl, Liebigs Ann. Chem. 636, 1 (1960).

⁶⁾ A. R. Katritzky, F. D. Popp und D. Rowe, J. chem. Soc. [London] B 1966, 562.

⁷⁾ G. Simchen, Habilitationsschrift, Univ. Stuttgart 1968.

⁸⁾ M. H. Krakov, C. M. Lee und H. G. Mauiner, J. Amer. chem. Soc. 87, 892 (1965).

⁹⁾ R. Huisgen und H. Walz, Chem. Ber. 89, 2616 (1956).



Abbild. 1. Abhängigkeit des Assoziationsgleichgewichts der 6-Chlor-pyridone-(2) in Chloroform von der Konzentration

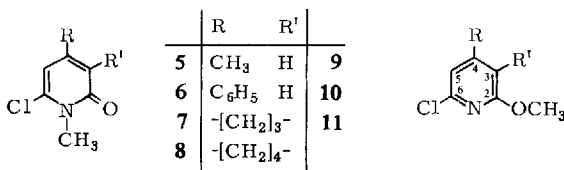
Tab. 1. IR-Absorptionsbanden (cm⁻¹) von 6-Chlor-pyridonen-(2), 6-Chlor-1-methyl-pyridonen-(2) und 6-Chlor-2-methoxy-pyridinen in Chloroform und in KBr

	Chloroform			KBr		
	$\nu\text{NH}(\text{frei})^{*})$	$\nu\text{NH}(\text{assoz.})$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{NH}(\text{assoz.})$	$\nu\text{C}=\text{O}$	$\nu\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{N}^{**})$
6-Chlor-4-methyl-pyridon-(2) (1)		2400—3300	1652	2300—3200	1660	1620 1570
6-Chlor-1,4-dimethyl-pyridon-(2) (5)					1660	1620 1585 b
6-Chlor-2-methoxy-4-methyl-pyridin (9)					1610	1555
6-Chlor-4-phenyl-pyridon-(2) (2)		2400—3350	1645	2300—3200	1645	1620 1560
6-Chlor-1-methyl-4-phenyl-pyridon-(2) (6)					1660	1625 1565 b
6-Chlor-2-methoxy-4-phenyl-pyridin (10)					1615	1545
6-Chlor-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (3)	3380	2500—3300	1650	2300—3200	1645	1610 1580
6-Chlor-1-methyl-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (7)					1660	1600 1580 sh
6-Chlor-2-methoxy-3,4-trimethylen-pyridin (11)					1600	1575
6-Chlor-3,4-tetramethylen-pyridon-(2) (4)	3380	2500—3200	1645	2300—3200	1640	1605 1575
6-Chlor-1-methyl-3,4-tetramethylen-pyridon-(2) (8)					1635	1595 1570 sh

*) Die freien NH-Valenzschwingungen sind schwach, freie OH-Valenzschwingungen nicht mehr erkennbar.

***) Gerüstschwingungen des Pyridinkerns.

b = breit, sh = Schulter.



Das Vorliegen der Lactamformen im dimeren und kristallinen Zustand beweisen die IR-Spektren (Tab. 1). Dimere 6-Chlor-pyridone-(2) (**1–4**) zeigen wie 6-Chlor-1-methyl-pyridone-(2) (**5–8**) starke Banden zwischen 1640 und 1660/cm. Da 6-Chlor-2-methoxy-pyridine in diesem Bereich nicht absorbieren, muß es sich um Amid-I-Banden handeln. Die sehr breiten Banden zwischen 2300–3200/cm sind NH-Valenzschwingungen im assoziierten Zustand (gelöst oder in KBr) zuzuordnen. Die freien NH-Valenzschwingungen monomerer 6-Chlor-pyridone-(2) werden als schwache Banden erst beobachtet, wenn durch Substitution in 3-Stellung (**3** und **4**) die NH...O=C-Brücken geschwächt sind. Da Pyridon-(2)¹⁰⁾ bereits in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung in Monomere zerfällt, ist anzunehmen, daß in den chlorierten Pyridonen Wasserstoffbrücken größerer Bindungsenergie vorliegen.

Tab. 2. NMR-Spektren von dimeren 6-Chlor-pyridonen-(2), 6-Chlor-1-methyl-pyridonen-(2) und 6-Chlor-2-methoxy-pyridinen in Chloroform

	Proton	τ	Kopplungs- konstante J (Hz)
6-Chlor-4-methyl-pyridon-(2) (1)	NH 3 und 5 CH ₃	-2.30 (s) 3.45, 3.52 (m) 7.72 (s) b	?
6-Chlor-1,4-dimethyl-pyridon-(2) (5)	3 5 4-CH ₃	3.69 (m) 3.81 (d) 7.86 (d)	1.8 0.9
6-Chlor-2-methoxy-4-methyl-pyridin (9)	3 5 4-CH ₃	3.55 (d) b 3.26 (d) b 7.72 (s)	1 1
6-Chlor-4-phenyl-pyridon-(2) (2)	NH 3 und 5	-1.88 (s) 2.98, 3.08 (d) b	1.5
6-Chlor-1-methyl-4-phenyl-pyridon-(2) (6)	3 und 5	3.30, 3.43 (d)	1.8
6-Chlor-2-methoxy-4-phenyl-pyridin (10)	3 5	3.16 (d) 2.88 (d)	1.3 1.3
6-Chlor-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (3)	NH 5	-2.46 (s) 3.46 (s)	
6-Chlor-1-methyl-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (7)	5	3.70 (s)	
6-Chlor-2-methoxy-3,4-trimethylen-pyridin (11)	5	3.20 (s)	
6-Chlor-3,4-tetramethylen-pyridon-(2) (4)	NH 5	-1.63 (s) 3.71 (s)	
6-Chlor-1-methyl-3,4-tetramethylen-pyridon-(2) (8)	5	3.89 (s)	

b = verbreitert.

Einblick in die Struktur der dimeren Pyridone (**1–4**) gewähren die bei Konzentrationen zwischen 0.6 und 1 Mol/kg und Raumtemperatur in Chloroform aufgenommenen NMR-Spektren (Tab. 2). Die Zuordnung der Kernprotonen in **9, 10**

¹⁰⁾ S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] **1957**, 4874.

und **11** ergibt sich aus dem Vergleich von **11** mit **9**. Demnach absorbiert das 5-ständige Proton wie erwartet (*o*-Stellung zum Chlor!) bei niedrigerem Feld als das 3-ständige. In den Pyridonen **1**–**4** und ihren *N*-Methylderivaten **5**–**8** sollten die τ -Werte von 3-H wegen der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe noch unter denen von 5-H liegen. Eine Zuordnung ist für **5** möglich, bei dem die 4-Methylgruppe zu einem Dublett aufgespalten ist. Für diese long range-Kopplung kommen das 3- und 5-ständige Proton in Frage; eines der beiden Protonen müßte somit über die 3-5-Kopplung hinaus eine Aufspaltung höherer Ordnung zeigen. Nun wird für das 5-ständige Proton weder in **7** noch in **8** eine derartige Aufspaltung beobachtet. Da Analoges für das 5-ständige Proton in **5** gelten sollte, muß das Multiplett bei τ 3.69 dem 3-H zugeschrieben werden.

In **1** erscheint die 4-Methylgruppe nur noch als etwas verbreitertes Singulett, während beide Kernprotonen, und zwar in geringerem Ausmaß als bei **5**, zu Multipletts aufgespalten sind. Dieses Verhalten hängt möglicherweise mit einer Abnahme (Zunahme) des Doppelbindungscharakters der C³–C⁴ (C⁴–C⁵)-Bindung in **1** zusammen. Vielleicht kommt es durch die starken H-Brücken im dimeren Pyridon **1** zu einem verstärkten Bindungsausgleich. Ähnliches sollte für die dimeren Pyridone **2**–**4** gelten. Bei **3** kommt dies auch dadurch zum Ausdruck, daß die chemische Verschiebung des Kernprotons zwischen denen von **7** und **11** liegt.

Beachtung verdient die C–H-Absorption des im Deuteriochloroform enthaltenen Chloroforms. In Lösungen der *N*-Methyl-pyridone erscheint sie bei τ 7.35, in Gegenwart der dimeren Pyridone und der *O*-Methylderivate bei τ 7.30. Dies bedeutet, daß eine Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken nur mit der Lactamcarbonylgruppe erfolgt, die aber in 6-Chlor-pyridonen-(2) infolge Dimerisierung blockiert ist.

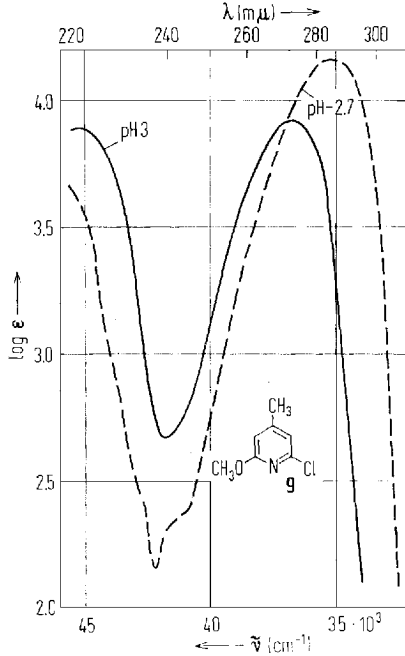
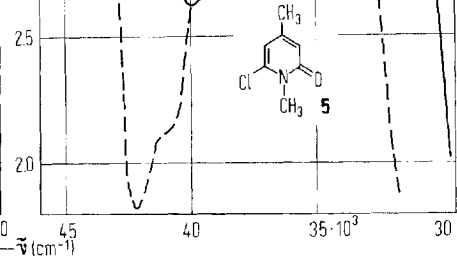
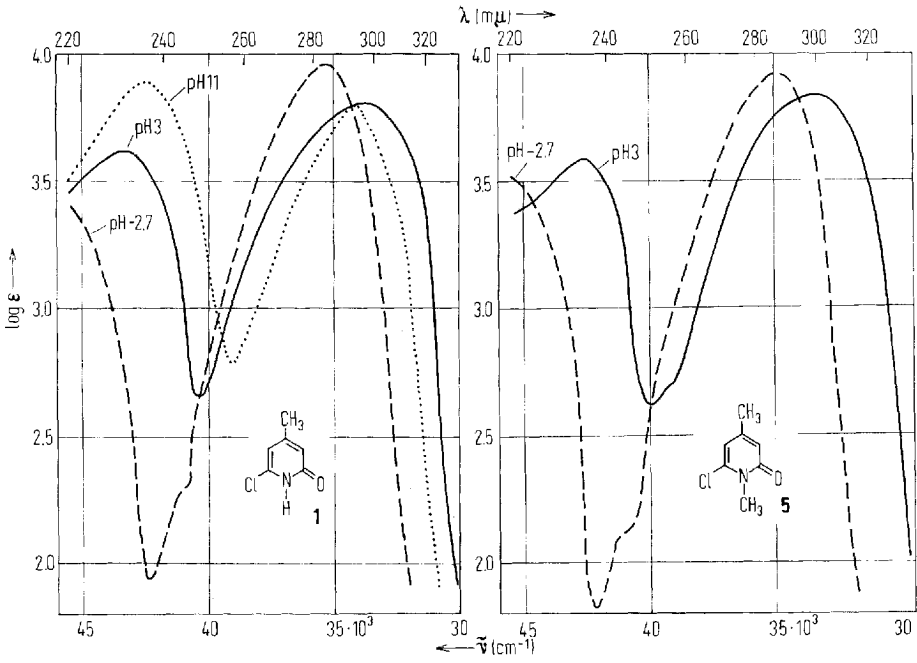
Die Struktur der monomeren 6-Chlor-pyridone-(2) läßt sich nur in sehr verdünnten Lösungen ($c < 10^{-3}$ Mol/l) untersuchen. Deshalb wurden zunächst die UV-Spektren in Wasser aufgenommen und die *pK*-Werte gemessen.

Die Lactamform bei 6-Chlor-pyridonen-(2) überwiegt in wäßriger Lösung (Tab. 3 und Abbild. 2–4): die Spektren der Neutalmoleküle gleichen denen der 6-Chlor-1-methyl-pyridone-(2), unterscheiden sich aber von denen der *O*-Methylderivate. Die Spektren der protonierten Formen aller Substanzklassen stimmen überein, d. h. 6-Chlor-pyridone-(2) werden an der Carbonylgruppe protoniert.

Die Angleichung der *pK*-Werte von 6-Chlor-pyridonen-(2) und deren *O*- bzw. *N*-Methylderivaten kann durch den –I-Effekt des Chloratoms gedeutet werden, der die Basizität des α -ständigen Ringstickstoffs stärker vermindert als die der β -ständigen Carbonylgruppe²⁾. Verglichen mit Pyridon-(2) (*pK*-Wert 0.75, 11.62) ist die Basizitätsabnahme wesentlich kleiner als die Aciditätszunahme. Die Steigerung der Acidität in der Reihe **4** < **3** < **1** < **2** läßt sich durch mesomere und induktive Effekte in den Neutalmolekülen, durch unterschiedliche Mesomeriestabilisierung im Anion (**1** und **2**) sowie durch Solvatationseffekte (**3** und **4**) erklären.

Durch Vergleich der Extinktionen der langwelligen Absorptionsbanden in 6-Chlor-pyridonen-(2) und deren *N*-Methylderivaten sowie aus den *pK*-Werten letzterer und denen von 6-Chlor-2-methoxy-pyridinen lassen sich nun näherungsweise die Lactam-Lactim-Gleichgewichtskonstanten ermitteln¹⁾.

¹⁾ S. F. Mason, J. chem. Soc. [London] **1958**, 674.



(7225/66,2-4)

Abbild. 2. UV-Spektrum von 6-Chlor-4-methyl-pyridon-(2) (1) als Neutramolekül (pH 3), Kation (pH -2.7) und Anion (pH 11) in Wasser bei 20°

Abbild. 3. UV-Spektrum von 6-Chlor-1.4-dimethyl-pyridon-(2) (5) als Neutramolekül (pH 3) und Kation (pH -2.7) in Wasser bei 20°

Abbild. 4. UV-Spektrum von 6-Chlor-2-methoxy-4-methyl-pyridin (9) als Neutramolekül (pH 3) und Kation (pH -2.7) in Wasser bei 20°

Tab. 3. UV-Spektren und p*K*-Werte von 6-Chlor-pyridonen-(2), 6-Chlor-1-methyl-pyridonen-(2) sowie 6-Chlor-2-methoxy-pyridinen in Wasser bei 20°

Substanz	p <i>K</i> -Werte	UV-Absorption				pH	Molekülart *)
		λ_{\max} (m μ)	log ϵ				
6-Chlor-4-methyl-pyridon-(2) (1)	0.20 ± 0.05	232	297	3.62	3.81	3	0
	8.06 ± 0.04		284		3.96	-2.7	+
6-Chlor-1,4-dimethyl-pyridon-(2) (5)	-0.19 ± 0.04	236	294	3.89	3.80	11	-
		235	302	3.59	3.84	3	0
6-Chlor-2-methoxy-4-methyl-pyridin (9)	-0.08 ± 0.05	221	274	3.89	3.92	3	0
			285		4.16	-2.7	+
6-Chlor-4-phenyl-pyridon-(2) (2)	-0.10 ± 0.01	236	265	4.32	4.11	3.72	3
	7.32 ± 0.04		220		4.21	4.30	-2.7
6-Chlor-1-methyl-4-phenyl-pyridon-(2) (6)	-0.57 ± 0.04	238	267	4.38	4.11	3.75	3
			222		4.17	4.31	-3.1
6-Chlor-2-methoxy-4-phenyl-pyridin (10)	-0.51 ± 0.01	223	254	4.37	4.19	3.70	3
			294		4.37	4.37	-3.1
6-Chlor-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (3)	0.13 ± 0.03	240	298	3.61	3.85	3	0
	8.53 ± 0.04		224		3.45	3.94	-2.7
6-Chlor-1-methyl-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (7)	-0.55 ± 0.05	240	302	3.51	3.89	3	0
			227		3.46	3.90	-3.1
6-Chlor-2-methoxy-3,4-trimethylen-pyridin (11)	-0.62 ± 0.02	229	275	3.42	3.26	3	0
		225	288	3.41	3.94	-3.1	+
6-Chlor-3,4-tetra-methylen-pyridon-(2) (4)	-0.28 ± 0.03	237	295	3.65	3.86	3	0
	8.81 ± 0.03		224		3.59	3.94	-3.1
6-Chlor-1-methyl-3,4-tetra-methylen-pyridon-(2) (8)	-0.97 ± 0.04	240	293	3.83	3.81	12	-
			239		3.54	3.86	3
		227	289	3.53	3.97	-3.6	+

*) 0 = Neutalmolekül

+ = Kation

- = Anion

Tab. 4. Lactam-Lactim-Gleichgewichtskonstanten ($K_t = \frac{c_{\text{NH}}}{c_{\text{OH}}}$) und Prozentgehalte an Hydroxyform bei 6-Chlor-pyridonen-(2) in Wasser bei 20°

	Aus UV-Spektren		Aus p <i>K</i> -Werten *)	
	K_t	% Hydroxyform	K_t	% Hydroxyform
6-Chlor-4-methyl-pyridon-(2) (1)	15	6	1.30	44
6-Chlor-4-phenyl-pyridon-(2) (2)	13	7	1.15	47
6-Chlor-3,4-trimethylen-pyridon-(2) (3)	54	2	0.85	54
6-Chlor-3,4-tetramethylen-pyridon-(2) (4)	nicht bestimmbar	-		

*) Berechnet nach der Gleichung $K_t = \frac{K_{\text{NCH}_3}}{K_{\text{OCH}_3}}$.

Obwohl sich die aus Spektren und p*K*-Messungen erhaltenen Werte für K_t , wie auch *Katritzky* et al.¹²⁾ für 6-Chlor-pyridon-(2) fanden, stark unterscheiden, zeigen sie doch einen höheren Lactim-Gehalt an als für nichthalogenierte Pyridone. Verantwortlich dafür ist neben der Steigerung der NH-Acidität die Basizitätsangleichung von Ringstickstoffatom und Carbonylsauerstoff. Die aus p*K*-Werten ermittelten Prozentgehalte an Hydroxyform übertreffen die bei 3-Chlor-isochinolonen-(1) gemessenen um das etwa 50fache. Diese Stabilitätszunahme läßt sich mit dem größeren Gewinn an Mesomerieenergie beim Übergang von der Lactam- in die Lactimform begründen.

Die großen Diskrepanzen zwischen den aus p*K*-Messungen und Spektren erhaltenen K_t -Werten haben verschiedene Ursachen: Die Unterschiede in den p*K*-Werten von *O*- und *N*-Methylderivaten sind gering. Die Annahme, der Ersatz eines Protons durch

12) *A. R. Katritzky, J. D. Rowe und S. R. Roy, J. chem. Soc. [London] B 1967, 758.*

Tab. 5. UV-Absorptionsmaxima von 6-Chlor-pyridonen-(2) und deren *O*- und *N*-Methylderivaten
in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°

Substanz	Methanol		Chloroform		Dimethylsulfoxid		Cyclohexan	
	λ_{\max} (m μ)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	log ϵ	λ_{\max} (m μ)	log ϵ
6-Chlor-4-methyl- pyridon-(2) (1)	224 (240)	3.81 3.38	275	3.70	276	3.71	222	3.72
	276 301	3.81 3.46	300	3.43	~310	~2.30	~310	~2.28
6-Chlor-1,4-dimethyl- pyridon-(2) (5)	237	3.62	310	3.78	314	3.77	241	3.62
	307	3.79	275	3.68	274	3.65	310	3.72
6-Chlor-2-methoxy- 4-methyl-pyridin (9)	223	4.00					225	3.89
	273	3.89					275	3.75
6-Chlor-4-phenyl- pyridon-(2) (2)	225	4.29 4.85					223	4.28
	(290)	3.63 3.11	~325*	~3.20	(290)	3.62	(286)	3.66
6-Chlor-1-methyl-4- phenyl-pyridon-(2) (6)	240	4.42	264	3.89	(266)	4.08	246	4.43
	266 326	4.08 3.72	328	3.55	332	3.70	332	3.87
6-Chlor-2-methoxy-4- phenyl-pyridin (10)	226 253	4.39 4.15	254	4.16			228	4.42
	(290)	3.59	(284)	3.67	(290)	3.60	250	3.62
6-Chlor-3,4-trimethylen- pyridon-(2) (3)	232	3.62 3.56 3.43	283	3.61	276	3.68 2.81	229	3.80
	(240)	3.65 3.68	301	3.68			277	~2.96
6-Chlor-1-methyl-3,4- trimethylen-pyridon-(2) (7)	243	3.57 3.48	305	3.83	308	3.81	245	3.61
	(250)	3.85					(252)	3.54
6-Chlor-2-methoxy-3,4- trimethylen-pyridin (11)	228	3.92					307	3.80
	273	3.71	274	3.76	273	3.72	229	3.94
6-Chlor-3,4-tetramethylen- pyridon-(2) (4)	234	3.63 3.71	285	3.68	280	3.71	228	3.11
	296	3.70	299	3.68	~300	2.88	278	3.07
6-Chlor-1-methyl-3,4-tetra- methylen-pyridon-(2) (8)	240	3.57 3.49	302	3.83	304	3.82	244	3.58
	(247)	3.84					(251)	3.80

* Ansteigend bis 250 m μ .
() = Schulfer.

eine Methylgruppe ändere die pK -Werte kaum¹¹⁾, stellt eine grobe Näherung dar. Beides zusammen muß zu großer Ungenauigkeit in K_t führen. Zwar sind auch die aus den Spektren erhaltenen K_t -Werte wegen der relativ geringen Extinktionsunterschiede ungenau, doch dürften sie den tatsächlichen Werten näherkommen; die Annahme $\epsilon_{NCH_3} = \epsilon_{NH}$ erscheint berechtigt. Der relativ hohe Gehalt an Lactimform läßt vermuten, daß die Energiedifferenz zur Lactamform klein ist. Eine Änderung der Solvataion sollte sich deshalb deutlich auf die Gleichgewichtslage auswirken. (Tab. 5 und 6).

Aus Tab. 5 folgt, daß sich die Spektren der 6-Chlor-pyridone-(2) aus denen der *N*- und *O*-Methylderivate zusammensetzen, d. h. in allen verwendeten Lösungsmitteln liegen Gemische von Lactam- und Lactimform vor. Zur Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten dienten die längstwelligsten Absorptionsmaxima in 6-Chlor-pyridonen-(2) und deren *N*-Methylderivaten.

Daß Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstante die polare Lactamform begünstigen, trifft nicht zu. In Dimethylsulfoxid, dem polarsten Solvens dieser Reihe, ist der Prozentgehalt an Lactamform nicht größer als in Cyclohexan. Ebenso wenig unterscheiden sich die in Chloroform und Methanol gemessenen K_t -Werte. In 2-Äthylbutanol⁷⁾ ($DK \sim 14$) und Methanol als gleichartigen Solventien beobachtet man identische Gleichgewichtszusammensetzungen. Auch daraus geht hervor, daß weniger die Dielektrizitätskonstanten als vielmehr die Solvataionseigenschaften der Lösungsmittel die K_t -Werte bestimmen.

Tab. 6. Gleichgewichtskonstanten (K_t) und Prozentgehalt an Hydroxyform bei 6-Chlor-pyridonen-(2) in verschiedenen Solventien bei 20°

-pyridon-(2)	Methanol		Chloroform		Dimethylsulfoxid		Cyclohexan	
	K_t	% OH-Form	K_t	% OH-Form	K_t	% OH-Form	K_t	% OH-Form
6-Chlor-4-methyl- (1)	0.48	67	0.79	56	0.04	96	0.05	95
6-Chlor-4-phenyl- (2)	0.41	71	0.44	69	0.04	96	0.08	93
6-Chlor-3,4-trimethylen- (3)	2.3	31	2.4	29	0.10	91	0.14	88
6-Chlor-3,4-tetramethylen- (4)	2.6	28	2.4	29	0.13	89	0.17	85
Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels	32.6		4.8		45.0		2.02	

Aus der Tab. 6 folgt, daß der Prozentgehalt an Hydroxyform ein Maximum erreicht in solchen Lösungsmitteln, die nicht in der Lage sind, die Carbonylgruppe zu solvatisieren. In protischen Lösungsmitteln (auch in Chloroform) werden Wasserstoffbrücken zur Carbonylgruppe ausgebildet, wodurch der bei chlorierten Lactamen höhere Energieinhalt der bipolaren Grenzstruktur vermindert und damit die Lactamform stabilisiert wird.

Herrn Prof. Dr. H. Bredereck bin ich für die Förderung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Mein Dank gilt ferner der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für eine Sachbeihilfe.

Beschreibung der Versuche

Die UV-Spektren wurden mit dem selbstregistrierenden Spektrographen Cary Mod. 14 PM-50 mit 10^{-4} – $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Lösungen aufgenommen, die IR-Spektren mit dem Gerät 221 der Fa. Perkin-Elmer, die NMR-Spektren mit dem Gerät A 60 der Fa. Varian gemessen.

Die pK -Werte wurden UV-spektroskopisch mittels Pufferlösungen geringer Ionenstärke¹³⁾, bzw. im sauren Bereich mit Schwefelsäuren verschiedener Konzentrationen nach *Albert* und *Serjeant*¹⁴⁾ bestimmt.

Zur Messung der Molekulargewichte in Chloroform diente das Osmometer nach Dr. Knauer. Die bei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Werte sind in Tab. 7 zusammengefaßt.

Tab. 7. In Chloroform bei 20° gemessene Mol.-Gewichte von 6-Chlor-pyridonen-(2) (osmometr.)

-pyridon-(2)	c (Mol/kg)	berechnetes Mol.-Gew. des Dimeren	gemessenes Mol.-Gew.	%-Anteil Dimeres
6-Chlor-4-methyl- (1)	$1.70 \cdot 10^{-1}$	287.2	265	84.5
	$1.02 \cdot 10^{-1}$		255	77.5
	$6.60 \cdot 10^{-2}$		247	72.0
	$6.03 \cdot 10^{-2}$		243	70.0
	$2.10 \cdot 10^{-2}$		223	55.0
6-Chlor-4-phenyl- (2)	$1.00 \cdot 10^{-2}$	411.2	215	50.0
	$7.80 \cdot 10^{-2}$		350	71.0
	$2.00 \cdot 10^{-2}$		315	54.0
6-Chlor-3.4-trimethylen- (3)	$1.00 \cdot 10^{-2}$	339.2	304	48.0
	$1.93 \cdot 10^{-1}$		310	83.0
	$6.10 \cdot 10^{-2}$		284	68.0
6-Chlor-3.4-tetramethylen- (4)	$2.00 \cdot 10^{-2}$	367.2	251	48.0
	$1.00 \cdot 10^{-2}$		232	37.0
	$1.50 \cdot 10^{-1}$		321	75.0
	$2.30 \cdot 10^{-2}$		268	46.0
	$2.00 \cdot 10^{-2}$		266	45.0
	$1.00 \cdot 10^{-2}$		257	40.0

¹³⁾ D. D. Perrin, Austral. J. Chemistry **16**, 572 (1963).

¹⁴⁾ A. Albert und E. Serjeant, Ionisation Constants, S. 69, Methuen, London 1963.