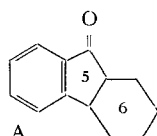


216. IR.-spektroskopische Untersuchungen in der Imidazol-Reihe

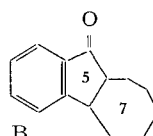
von **B. K. Manukian**

(24. VII. 65)

Bekanntlich liegt die Carbonylfrequenz in einem gesättigten Fünferingketon (Cyclopentanon) höher als bei einem gesättigten Sechseringketon (Cyclohexanon) [1] [2]. Diese Erhöhung wird mit der gesteigerten Ringspannung begründet [3]. Nun lässt sich aber die C=O-Gruppe eines Ringes auch so beeinflussen, dass man eine Doppelbindung in die α - β -Stellung einführt. Der so entstandene neue Konjugationszustand ist dadurch gekennzeichnet, dass die C=O-Frequenz schon bei einer tieferen Wellenzahl auftritt [4]. Eine weitere Beeinflussung des Ringketons kann durch eine Verknüpfung mit einem Ringsystem herbeigeführt werden. So konnte z. B. GUTSCHE



A
 $\nu_{\text{CO}} = 1715 \text{ cm}^{-1}$



B
 $\nu_{\text{CO}} = 1706 \text{ cm}^{-1}$

bei den Verbindungen A und B zeigen, dass die Angliederung eines Siebneringens an ein Fünferingketon (B) zu einer geringeren sterischen Spannung im Fünfering-System führt als im Falle eines ankondensierten Sechseringens (A) [5]. Auf Grund dieser Tatsache lässt sich nun umgekehrt aus der Lage der C=O-Bande die Grösse des benachbarten kondensierten Ringes bestimmen. Solche Oxo-Ringsysteme, welche noch Stickstoff enthalten, sind IR.-spektroskopisch wenig untersucht worden [6]. Es ist nur bekannt, dass Heteroatome, welche in die zu untersuchenden Oxo-Ringe eingebaut sind, wegen der Dipol-Wechselwirkung zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff u. U. eine Herabsetzung der C=O-Frequenz bewirken können [7] [3].

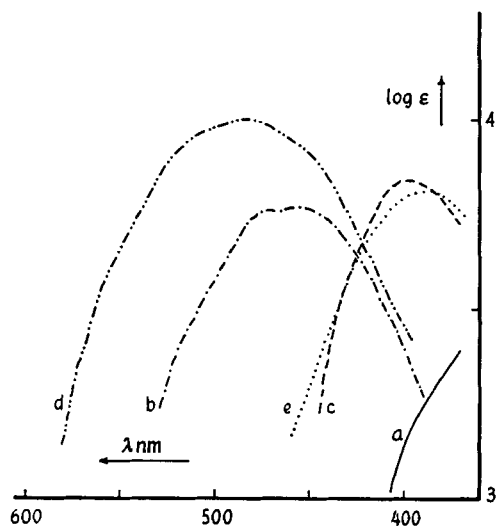
Nun sind wir bei unseren Untersuchungen in der Pyromellitsäure-Reihe (Benzimidazol- und Perimidin-Abkömmlinge) [8] auf einige stickstoffhaltige, kondensierte Oxo-Ringsysteme gestossen, welche je nach der Ringgrösse eine unterschiedliche C=O-Absorption zeigten. Da nun die weitere Verfolgung dieser Reihe abhängig war von der Interpretation der auftretenden C=O-Frequenzen, haben wir einige zum Teil noch unbekannte Naphtpyrimidine (Perimidine) hergestellt, um deren IR.-Spektren mit denjenigen unserer neuen Farbstoffe aus dem Gebiete der Imidazole, Perimidine und Chinophthalone zu vergleichen.

Wir wollten hauptsächlich prüfen, ob anhand der IR.-Spektren einfach und schnell die Grösse des ankondensierten Ringsystems bestimmt und ob ferner die Kondensation von cyclischen Anhydriden mit *o*- bzw. *peri*-ständigen Diaminen verfolgt werden könnte.

«Benzoylen-benzimidazol» (I) [9] [10], «Phtaloperinon-10» (II) [11] [12], «1,8-Naphtoylen-benzimidazol» (III) [13] [14], «Naphtaloperinon» (IV) [15] und das un-

bekannte «Diphenoylen-naphtpyrimidin» (VI)¹⁾ wurden nach bekannten Methoden synthetisiert. Die Wellenlängen ihrer Carbonylbanden im IR. (in Nujol aufgenommen), zusammen mit den der Literatur entnommenen Werten für ähnlich gebaute Körper (vgl. Verbindungen Va, Vb und Vc), sind in der Tabelle zusammengestellt. Daraus lässt sich nun folgendes ableiten:

Der Übergang von «Benzoylen-benzimidazol» (I; Fünf/Fünfering) zum «Phtaloperinon» (II; Fünf/Sechsering) bzw. der Übergang von III zu IV oder der Übergang von Vc zu VI ist jedesmal mit einem Absinken der C=O-Frequenz von 30–35 cm⁻¹ verbunden. Das bedeutet, dass der Einfluss des ankondensierten Sechsering-Lactams auf die «Benzoylen-», «Naphtoylen-» und «Diphenoylen-»-Gruppe viel geringer ist als derjenige des Fünfering-Lactams. Diese Auswirkung der Ringerweiterung ist sehr anschaulich beim Vergleich der Absorptionsspektren der betreffenden Verbindungen im sichtbaren Gebiet. Die Ringerweiterung ist jedesmal im Spektrum mit einem deutlichen bathochromen Effekt gekennzeichnet (vgl. Fig.).



Absorptionsspektren im Sichtbaren
(in α -Chlornaphtalin)

- a) «Benzoylen-benzimidazol» (I)
- b) «Phtaloperinon-10» (II)
- c) «1,8-Naphtoylen-benzimidazol» (III)
- d) «Naphtaloperinon» (IV)
- e) «Diphenoylen-naphtpyrimidin» (VI)

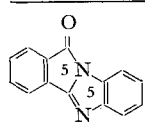
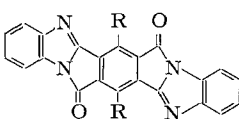
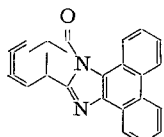
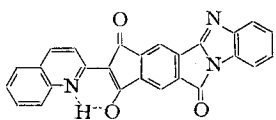
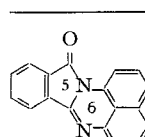
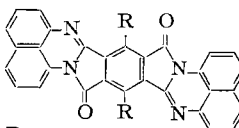
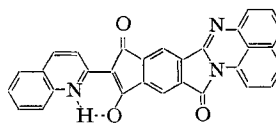
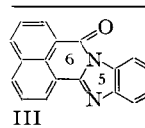
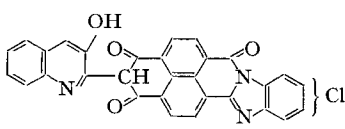
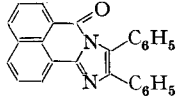
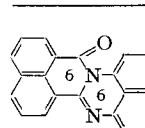
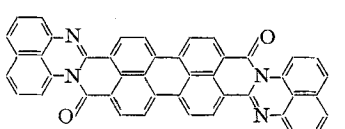
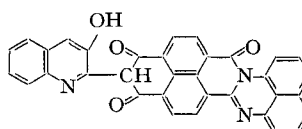
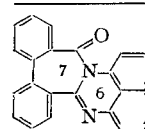
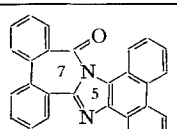
Die bei den von uns hergestellten Farbstoffen «Terephtaloylen-bis-benzimidazol» (VII) [8], «Terephtaloylen-bis-perimidin» (VIII) [8]²⁾, bei den Chinophtalonabkömmlingen IX und X³⁾ aus der Perinon-Reihe und ferner bei der Verbindung XI in Nujol

¹⁾ Um die Übersicht klarer zu gestalten und den Text nicht zu erschweren, haben wir für unsere Verbindungen die in der Literatur meist gebrauchten Bezeichnungen verwendet [21], obgleich diese den neuen IUPAC-Nomenklaturregeln (1957) nicht entsprechen. Vollständigkeitshalber haben wir aber im experimentellen Teil noch die jeweilige Benennung nach dem «Ring Index» angeführt [22]. Herrn Dr. A. GEORG (Genf) danken wir für seine Mitarbeit bei der Zusammenstellung der neuen Nomenklatur (Brief vom 6. 9. 65).

²⁾ In einer früheren Arbeit [8] haben wir VIII fälschlicherweise als Terephtaloylen-bis-naphtimidazol benannt. Richtiger wäre: «Terephtaloylen-bis-perimidin» (9,19-Dioxo-9H,19H-diperimidino[1,2-a:1',2'-a']benzo[1,2-c:4,5-c']dipyrrol).

³⁾ Über die Umsetzung von Naphtalin-1,4,5,8-tetracarbonsäure-dianhydrid mit Chinaldin und arom. Diaminen wird später berichtet.

Carbonyl-Absorption einiger Imidazole und Perimidine

 <p>I 1762–1765 cm⁻¹ (1740 cm⁻¹)</p>	 <p>R</p> <table border="1" data-bbox="390 354 737 491"> <thead> <tr> <th></th> <th>«trans»</th> <th>«cis»</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>VII H</td> <td>ca. 1763</td> <td>— cm⁻¹</td> </tr> <tr> <td>VIIa Cl</td> <td>1755</td> <td>1760 cm⁻¹</td> </tr> <tr> <td>VIIb Br</td> <td>1755</td> <td>1760 cm⁻¹</td> </tr> </tbody> </table>		«trans»	«cis»	VII H	ca. 1763	— cm ⁻¹	VIIa Cl	1755	1760 cm ⁻¹	VIIb Br	1755	1760 cm ⁻¹	 <p>Va 1760 cm⁻¹ [6]</p>  <p>XII 1753 cm⁻¹ (1670 cm⁻¹) Chinophthalonfrequenz</p>
	«trans»	«cis»												
VII H	ca. 1763	— cm ⁻¹												
VIIa Cl	1755	1760 cm ⁻¹												
VIIb Br	1755	1760 cm ⁻¹												
 <p>II 1728–1730 cm⁻¹</p>	 <p>R</p> <table border="1" data-bbox="390 709 737 846"> <tbody> <tr> <td>VIII H</td> <td>ca. 1730</td> <td>cm⁻¹</td> </tr> <tr> <td>VIIIa Cl</td> <td>„</td> <td>1730 cm⁻¹</td> </tr> <tr> <td>VIIIb Br</td> <td>„</td> <td>1725 cm⁻¹</td> </tr> <tr> <td>VIIIc NH-C₆H₅</td> <td>„</td> <td>1715 cm⁻¹</td> </tr> </tbody> </table>	VIII H	ca. 1730	cm ⁻¹	VIIIa Cl	„	1730 cm ⁻¹	VIIIb Br	„	1725 cm ⁻¹	VIIIc NH-C ₆ H ₅	„	1715 cm ⁻¹	 <p>XIII 1710 cm⁻¹ (1680 cm⁻¹) Chinophthalonfrequenz</p>
VIII H	ca. 1730	cm ⁻¹												
VIIIa Cl	„	1730 cm ⁻¹												
VIIIb Br	„	1725 cm ⁻¹												
VIIIc NH-C ₆ H ₅	„	1715 cm ⁻¹												
 <p>III 1710 cm⁻¹ (1692 cm⁻¹)</p>	 <p>IX 1705 cm⁻¹</p>	 <p>Vb 1710 cm⁻¹ [6]</p>												
 <p>IV 1680 cm⁻¹</p>	 <p>XI 1670 cm⁻¹</p>	 <p>X 1680 cm⁻¹</p>												
 <p>VI 1680 cm⁻¹</p>		 <p>Vc 1715 cm⁻¹ [6]</p>												

gefundenen C=O-Frequenzen (vgl. Tabelle) decken sich mit den Werten der jeweiligen Modellsubstanzen. Einzig die beiden Chinophthalone XII und XIII⁴⁾ aus der Reihe der Pyromellitsäure zeigten eine kleine Abweichung von den zu erwartenden Werten.

⁴⁾ Über die Umsetzung von Pyromellitsäure-dianhydrid mit Chinaldin wird später berichtet.

Hier beträgt die Differenz der C=O-Absorption beim Übergang von Fünf/Fünfer- zu Fünf/Sechsering-Lactam 43 statt 35 cm⁻¹. Offenbar wird diese kleine Anomalie von der Chinophtalon-Struktur bewirkt.

Bekanntlich verursacht ein Halogenatom in unmittelbarer Nachbarschaft zu einer Carbonylgruppe eine Verschiebung der Carbonylabsorption nach höheren Frequenzen. Das ist besonders ausgeprägt bei den Säurechloriden [16], weniger bei den α -Halogen-cyclohexanonem [1] und ganz unbedeutend bei den α -Halogen-anthrachinonen [17]. Beim Vergleich der IR.-Spektren von «Terephtaloylen-bis-benzimidazol» (VII) mit denjenigen der «Dihalogen-terephtaloylen-bis-benzimidazole» (*trans*-Isomere VIIa-b)⁵⁾ fanden wir kleine Carbonylfrequenz-Verschiebungen von ca. 6–8 cm⁻¹. Die Lagen der Ketobanden der entsprechenden «*cis*»-Isomeren («Dihalogen-isophtaloylen-bis-benzimidazol») war dafür nahezu identisch mit denjenigen des nicht substituierten VII. Zwischen den Carbonylfrequenzen der dihalogenierten Verbindungen VIIa bzw. VIIb und des nicht substituierten Körpers VIII⁵⁾ waren keine nennenswerten Unterschiede zu erkennen. Wie zu erwarten war, verminderte die in *peri*-Stellung zum Keton liegende Anilino-Gruppe (Verbindung VIIc), vermutlich wegen Wasserstoffbrückenbildung [17], die C=O-Frequenz um volle 15 cm⁻¹.

Wir sind der Ansicht, dass die von uns festgestellten grossen C=O-Frequenz-Unterschiede zwischen den erwähnten Imidazol-Lactamen sich nicht nur als Spannungseffekte begründen lassen. Sicherlich spielt hier die Konjugation der Carbonylgruppe mit dem gesamten arom. Ringsystem eine nicht unwesentliche Rolle. Ferner wirkt sich die Beeinflussung der Carbonylgruppe durch Substituenten ebenfalls auf die C=O-Frequenz aus. Um hier genaue Aussagen machen zu können, wären exakte IR.-Aufnahmen in gelöstem Zustand erforderlich [18].

Auf jeden Fall lässt sich in der Reihe der Imidazol-Lactame die Grösse des benachbarten Ringsystems auf Grund der C=O-Absorption bestimmen und ferner an Hand der IR.-Spektren die Kondensation eines beliebigen cyclischen Anhydrids mit einem *o*- bzw. *peri*-ständigen arom. Diamin verfolgen.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden in offenen Glaskapillaren in einem Kupferblock CULATTI bestimmt und sind unkorrigiert. – Die Absorptionsspektren wurden im IR. in Nujol mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 21, und im Sichtbaren in α -Chlornaphtalin mit einem PERKIN-ELMER-Spektrographen, Modell 137 UV, aufgenommen.

1. «Benzoylen-benzimidazol» (I) (11-Oxo-11*H*-isoindolo[2,1-a]benzimidazol) wurde nach [9] hergestellt. Zur Analyse wurden die gelben Kristalle noch 2mal bei 160° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 213° (Lit.: 212° [9]; 211–212° [10]). Farbe in konz. Schwefelsäure: gelb. Absorptionsspektrum: im Sichtbaren nur Endabsorption ab ca. 370 nm; im IR. Banden bei 1765, 1740, 1620 cm⁻¹.

C₁₄H₈ON₂ (220,21) Ber. C 76,36 H 3,66 N 12,72% Gef. C 75,73 H 4,02 N 12,74%

2. «Phthaloperinon-10» (II) (12-Oxo-12*H*-isoindolo[2,1-a]perimidin). 1,48 g Phtalanhydrid wurden in 30 ml Nitrobenzol mit 1,58 g 1,8-Diaminonaphtalin 1½ Std. unter Rückfluss gekocht. Das beim Abkühlen ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, mit wenig kaltem Benzol und

⁵⁾ Über die Synthese dieser Farbstoffe wird später berichtet.

Methanol gewaschen und getrocknet. Rohausbeute 2,2 g (81,5%) rot-kristallines II. Zur Analyse wurde eine 3mal aus Benzol-Methanol umkristallisierte Probe bei 170° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 230–232°. (Lit.: 227–228° [11]; 229–230° [12]). Farbe in konz. Schwefelsäure: anfänglich violett, beim Stehen dunkelrot werdend. Absorptionsspektrum: im Sichtbaren λ_{max} in nm (log ϵ): 452 (3,77), 474 (3,76); im IR. Banden bei 1728, 1705 cm^{-1} .

$C_{18}H_{10}ON_2$ (270,27) Ber. C 79,98 H 3,73 N 10,37% Gef. C 79,92 H 3,76 N 10,26%

3. «1,8-Naphthoylen-benzimidazol» (III) (7-Oxo-7H-benzimidazo[2,1-a]benz[de]isochinolin) wurde nach [13] dargestellt. Ausbeute 85%. Zur Analyse wurde eine Probe 3mal bei 149° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 206°. (Lit.: 189° [13]; 206° [14]). Farbe in konz. Schwefelsäure: gelb. Absorptionsspektrum: im Sichtbaren λ_{max} 400 nm (log $\epsilon = 3,84$); im IR. Banden bei 1710, 1692 cm^{-1} .

$C_{18}H_{10}ON_2$ (270,27) Ber. C 79,98 H 3,73 N 10,37% Gef. C 79,80 H 3,70 N 10,32%

4. «Naphthaloperinon» (IV) (14-Oxo-14H-benz[4,5]isochino[2,1-a]perimidin) wurde nach [15] hergestellt. Ausbeute 74%. Zur Analyse wurde eine 2mal aus Nitrobenzol umkristallisierte Probe bei 186° im Hochvakuum sublimiert. Smp. 256–257° (Lit.: 253° [15]). Farbe in konz. Schwefelsäure: weinrot. Absorptionsspektrum: im Sichtbaren λ_{max} 480 nm (log $\epsilon = 4,00$); im IR. Banden bei 1680, 1626, 1600 cm^{-1} .

$C_{22}H_{12}ON_2$ (320,32) Ber. C 82,48 H 3,78 N 8,75% Gef. C 82,34 H 3,65 N 8,84%

5. Diphensäureanhydrid. 3,54 g Diphensäure⁶⁾ wurden mit 10 ml Eisessig⁷⁾ und 10 ml Acetanhydrid⁸⁾ 1 Std. unter Rückfluss gekocht. Beim Abkühlen kristallisierten 2,9 g (88,5%) Anhydrid aus. Zur Analyse wurde eine Probe aus Eisessig umkristallisiert und 18 Std. über Phosphor-pentoxid im Hochvakuum getrocknet. Farblose Kristalle vom Smp. 226–227° (Lit.: 222–224° [19]; 219° [20]). IR.-Absorptionsspektrum: Banden bei 1765, 1740 cm^{-1} .

$C_{14}H_8O_3$ (224,20) Ber. C 74,99 H 3,60% Gef. C 74,74 H 3,56%

6. «Diphenylen-naphthpyrimidin» (VI) (16-Oxo-16H-dibenz[3,4:5,6]azepino[1,2-a]perimidin). 1,14 g Diphensäureanhydrid und 0,81 g 1,8-Diaminonaphthalin wurden in 18 ml Eisessig⁷⁾ $1\frac{1}{4}$ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach kurzem Stehen wurde der gelbe, kristalline Niederschlag noch warm abgenutscht, mit wenig kaltem Eisessig, dann mit wenig Äther gewaschen und an der Luft getrocknet: 0,69 g (39,2%) VI. Eine Probe wurde einmal aus Acetanhydrid umkristallisiert, 3mal mit Äther gewaschen und $1\frac{1}{2}$ Tage über Phosphor-pentoxid im Hochvakuum getrocknet. Gelbe Nadeln vom Smp. 198°. Farbe in konz. Schwefelsäure: gelb. Absorptionsspektrum: im Sichtbaren λ_{max} 390 nm (log $\epsilon = 3,81$); im IR. Banden bei 1680, 1630, 1615 cm^{-1} .

$C_{24}H_{14}ON_2$ (346,36) Ber. C 83,22 H 4,07 N 8,09% Gef. C 82,96 H 4,17 N 8,03%

7. Verbindung XI (12,25-Dioxo-12H,25H-diperimidino[2,1-a:2'1'-a']anthra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diisochinolin). 1 g Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäure-dianhydrid und 2 g 1,8-Diaminonaphthalin wurden mit 200 ml α -Chlornaphthalin 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Das ausgefallene Produkt wurde abgenutscht, mit Benzol und Methanol gewaschen und 1 Std. bei 160° getrocknet. Rohausbeute 1,5 g (92,6%) XI. Eine Probe wurde 3mal bei 500–520° im Hochvakuum sublimiert. Smp. über 520°. IR.-Absorptionsspektrum; Banden bei 1670, 1625, 1605, 1590 cm^{-1} .

$C_{44}H_{20}O_2N_4$ (636,63) Ber. C 83,01 H 3,16 N 8,80% Gef. C 82,89 H 3,04 N 8,44%

Die Mikroanalysen wurden in unserem mikroanalytischen Labor (Leitung W. MANSER) ausgeführt. Die IR.-Absorptionsspektren wurden von Frl. U. SAILER aufgenommen.

⁶⁾ FLUKA «*purum*».

⁷⁾ Von der Firma E. MERCK (Darmstadt).

⁸⁾ Über Marmor destilliert.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden einige «Benzoylen»-, «Naphtoylen»- und «Diphenoylen»-imidazole bzw. -perimidine hergestellt und IR.-spektroskopisch mit einer Anzahl ähnlich gebauter neuer Farbstoffe verglichen.

Die Carbonylfrequenz der betreffenden Verbindungen zeigte sich als von der Grösse des ankondensierten Lactamringes abhängig.

Technisch-chemisches Laboratorium
der Eid. Technischen Hochschule, Zürich

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. N. JONES & C. SANDORFY, in W. WEST, «Chem. Application of Spectroscopy», Vol. IX, S. 444, Interscience, New York 1956.
- [2] R. N. JONES, P. HUMPHRIES & K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. 72, 956 (1950).
- [3] L. J. BELLAMY, «Ultrarot-Spektrum und chem. Konstitution», S. 119, Steinkopff, Darmstadt 1955.
- [4] R. N. JONES, D. A. RAMSAY, D. S. KEIR & K. DOBRINER, J. Amer. chem. Soc. 74, 80 (1952); G. BETHIER, B. PULLMAN & J. PONTIS, J. Chim. phys. 49, 367 (1952).
- [5] C. D. GUTSCHE, J. Amer. chem. Soc. 73, 786 (1951).
- [6] K. SCHAFFER, Diss. Julius-Maximilian-Univ., Würzburg 1960, S. 28.
- [7] F. A. L. ANET, A. S. BAILEY & R. ROBINSON, Chemistry & Ind. 1953, 944.
- [8] B. K. MANUKIAN, Helv. 47, 2211 (1964).
- [9] J. ARIENT & J. MARHAN, Coll. czechoslov. chem. Commun. 26, 98 (1961).
- [10] A. BISTRZYCKI & A. LECCO, Helv. 4, 427 (1921).
- [11] DRP 202354; Frdl. Fortschr. Teerfarbenfabr. 9, 187 (1908–1910).
- [12] F. SACHS, Liebigs Ann. Chem. 365, 117 (1909).
- [13] A. BISTRZYCKI & J. RISI, Helv. 8, 820 (1925).
- [14] H. G. RULE & S. B. THOMPSON, J. chem. Soc. 1937, 1764.
- [15] F. SACHS, Liebigs Ann. Chem. 365, 128 (1909).
- [16] Siehe [3], Seite 110.
- [17] M. ST. C. FLETT, J. chem. Soc. 1948, 1441.
- [18] Siehe [1], Seite 471; A. ALBERT «Chemie der Heterocyclen», S. 294, Verl. Chemie, Weinheim 1962.
- [19] H. W. UNDERWOOD JR. & E. L. KOCHMANN, J. Amer. chem. Soc. 45, 3073 (1923).
- [20] F. BISCHOFF & H. ADKINS, J. Amer. chem. Soc. 45, 1031 (1923).
- [21] J. ARIENT *et al.*, Coll. czechoslov. chem. Commun. 24, 1111 (1959); 26, 98, 2774 (1961); 28, 1292, 1885, 2534, 3352 (1963); 29, 3115 (1964).
- [22] A. M. PATTERSON, L. T. CAPELL & D. F. WALKER, «The Ring Index», S. 555, 822, 813, 1035 usw., McGregor & Werner, Inc., USA 1960; vgl. auch «The Ring Index-Supplementa» 1963.