

Spektrometrische Untersuchungen in der Chinazolinreihe

Von L. FEY, A. KÖVENDI und J. RUSU

Mit 11 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wurden die Absorptionsspektren einiger Derivate des Chinazolins, des Chinazolin-3-oxids und des an verschiedenen Stellen substituierten 1,2-Dihydrochinazolin-3-oxids im UV untersucht. Die Maxima wurden ausgemessen und die zugehörigen Hauptpolarisationsrichtungen angegeben. Für die 2-phenylsubstituierten Chinazolin-3-oxide wurde das Vorhandensein einer sterischen Hinderung zwischen der N \rightarrow O-Gruppe und dem Benzolring des Substituenten bewiesen.

Einleitung

Die Elektronenspektren des Chinazolins und einiger seiner Derivate wurden von mehreren Forschern untersucht. So beobachtete FAVINI¹⁾ die Spektren einiger Mono-, Di- und Triazaderivate aus der Naphthalinreihe, unter denen sich auch die des Chinazolins befanden. OSBORN²⁾ veröffentlichte die Spektren einiger Aminochinazoline. BADGER³⁾ interpretiert im Rahmen einer die UV-Spektren kondensierter heterozyklischer Systeme betreffenden Arbeit das Spektrum des Chinazolins. MÜLLER und DÖRR⁴⁾ führten eine sehr ausführliche vergleichende und erläuternde Untersuchung der Mono- und Diazanaphthaline durch. Sie zeigten, daß das Chinazolin ein dem Naphthalin ähnliches Spektrum besitzt, mit Ausnahme einer sehr schwachen Schulterbande ($n \rightarrow \pi$ -Übergang) bei $\bar{\nu} = 27\,330 \text{ cm}^{-1}$). Die Verfasser identifizierten die Maxima als 1L_b -($\bar{\nu} = 32\,200 \text{ cm}^{-1}$), 1L_a -($\bar{\nu} = 36\,000 \text{ cm}^{-1}$) und 1B_b -Bande ($\bar{\nu} = 45\,000 \text{ cm}^{-1}$) unter Verwendung der Nomenklatur von PLATT⁵⁾. Die 1L_b -Bande entspricht einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang zwischen den

¹⁾ G. FAVINI, S. CARRA, V. PIERPOLL, S. POLEZZO u. M. SIMONETTA, *Nuovo Cimento* (10) 8, 60 (1958).

²⁾ A. R. OSBORN, K. SCHOFIELD u. L. N. SHORT, *J. Chem. Soc. (London)* 1956, 4191.

³⁾ G. M. BADGER, R. S. PEARCE u. R. PETTIT, *J. Chem. Soc. (London)* 1951, 3199.

⁴⁾ R. MÜLLER u. F. DÖRR, *Z. Elektrochem.* 63, 1150 (1959).

⁵⁾ J. R. PLATT, *J. Chem. Physics* 17, 484 (1949); 18, 1168 (1950); 19, 1418 (1951).

Energieniveaus verschiedener KÉKULÉ-Grenzstrukturen und ist der Nebenbande des Benzols analog⁶⁾. Die 1L_a - und 1L_b -Bande entsprechen Übergängen zu stark polarisierten Zuständen.

Experimenteller Teil

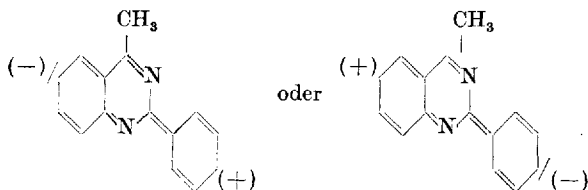
In der vorliegenden Arbeit wurden die Absorptionsspektren einer Reihe von Derivaten des Chinazolins, des Chinazolin-3-oxids und des 1,2-Dihydrochinazolin-3-oxids im Spektralgebiet von 220–400 nm in methanolischer Lösung und Konzentrationen von $1-5 \cdot 10^{-5}$ Mol/l aufgenommen. Es wurde mit einem Spektrophotometer VSU-1 des VEB Carl Zeiss, Jena, gearbeitet.

Die Verbindungen wurden nach den von KÖVENDI⁷⁾ angegebenen Methoden dargestellt. Die den Absorptionsmaxima entsprechenden logarithmischen Werte der molaren Extinktionskoeffizienten sind in den Tab. 1, 2 und 3 angeführt. Logarithmische Extinktionskoeffizientenkurven in Abhängigkeit von der Wellenzahl sind in den Abb. 1, 3, 6, 9, 10 und 11 wiedergegeben.

Diskussion

Das 2,4-Dimethylchinazolin hat dieselbe Spektralkurve wie die nicht substituierte Verbindung. Die 1L_b -, 1L_a - und 1B_b -Bande sind leicht zu identifizieren. Die 2,4-Dimethylsubstitution ruft nur eine schwache bathochrome Verschiebung im Vergleich zum unsubstituierten Chinazolin hervor [MÜLLER⁴⁾]. Die Einführung von Brom in 6-Stellung wirkt sich in gleicher Weise auf die 1B_b - und 1L_b -Bande aus (siehe Tab. 1).

Die Gegenwart der Phenylgruppe in 2-Stellung hat eine starke Verschiebung der 1B_b -Bande und eine geringere Verschiebung der 1L_a - und 1L_b -Bande gegen größere Wellenlängen zur Folge (Abb. 1). Dies beweist, daß die 1B_b -Bande einem Übergang zu einem angeregten Zustand entspricht, da sie eine stärkere Polarisation in γ -Richtung besitzt (Abb. 2). Diese angenommenen angeregten chinoiden Formen sollten folgenden Strukturen entsprechen:



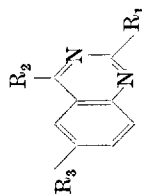
Im Falle der p-Nitrophenyl- und p-Acetylaminoderivate werden veränderte Spektren erhalten. Die 1L_b -Bande ist teilweise durch die 1L_a -Bande unterdrückt, und es tritt ein neues Maximum auf, das wahrscheinlich einem 1B_a -Übergang zuzuordnen ist.

⁶⁾ T. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **45**, 548 (1939).

⁷⁾ A. KÖVENDI u. M. KIRCH, Chem. Ber. **98**, 1049 (1965).

Tabelle 1

Lage und Intensität der Absorptionsbanden substituierter Chinazoline



R ₁	R ₂	R ₃	¹ L _b $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	¹ L _b log ε	¹ L _a $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	¹ L _a log ε	¹ B _b $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	¹ B _b log ε	¹ B _a $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	¹ B _a log ε
-CH ₃	-CH ₃	-H	32260	3,36	38200	3,36	44840	4,52	—	—
-CH ₃	-CH ₃	-Br	31200	3,46	38400	3,67	43470	4,72	—	—
-C ₆ H ₅	-CH ₃	-H	31200	3,64	35460	4,10	38400	4,58	—	—
-C ₆ H ₅	-CH ₃	-H	Inflexion							
-C ₆ H ₅	-CH ₃	-H	30480	3,75	34500	4,34	39200	4,62	—	—
-C ₆ H ₄ -NH·CO·CH ₃ (p)	-CH ₃	-H	30300	4,02	33300	4,51	35700	4,48	44400	4,40
-C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	-CH ₃	-H	Inflexion				Inflexion			
-C ₆ H ₅	-CH=CH-C ₆ H ₅	-H	unterdrückt		31700	4,33	35700	4,32	42500	4,37
	-CH=CH-C ₆ H ₅	-H	27800	4,30	31200	4,30	37000	4,56	40800	4,42

$\bar{\nu}$ [cm⁻¹] Wellenzahl.

ε [l · Mol⁻¹ · cm⁻¹] Dekadischer molarer Extinktionskoeffizient.

Die Einführung der Styrylgruppe in die 4-Stellung beeinflusst nur in geringem Maße die 1B_b -Bande und ruft eine starke Verschiebung der 1L_a - und 1L_b -Bande hervor (Abb. 1). Diese Tatsache bestätigt im Falle der 1L_a -Bande die Polarisierung in x-Richtung.

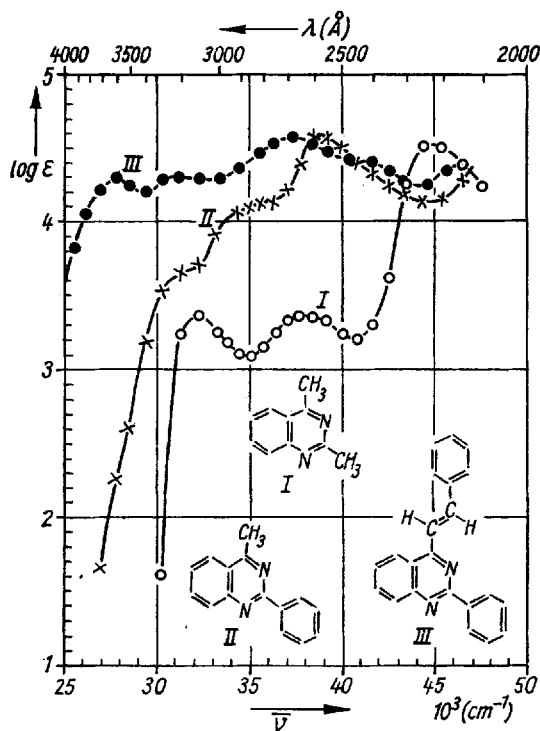


Abb. 1. UV-Spektren von 2,4-Dimethylchinazolin (I), 2-Phenyl-4-methylchinazolin(II), 2-Phenyl-4-styrylchinazolin (III)

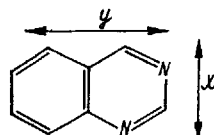


Abb. 2. Hauptpolarisationsrichtungen im Chinazolinkern

Im Falle der Chinazolin-3-oxide erhalten wir Spektren mit scharf umrissenen Absorptionsmaxima. Für das 2,4-Dimethylderivat liegen diese bei 29100 cm^{-1} (I), 33700 cm^{-1} (II), 39200 cm^{-1} (III) und 42900 cm^{-1} (IV). Die Einführung der Phenylgruppe in die 2-Stellung ruft die höchste Verschiebung der Maxima (III) und (I) hervor. Das Maximum (IV) weist eine sehr schwache Verschiebung auf, während (II) unverändert bleibt (Abb. 3). Diese Tatsache ermöglicht, durch Vergleich mit den im Falle des Chinazolins erzielten Verschiebungen, die Banden zu identifizieren, und zwar (I) = 1L_b , (II) = 1L_a , (III) = 1B_b ; (IV) hingegen ist wahrscheinlich eine 1B_a -Bande, die im Falle des Naphthalins und der vorher besprochenen Diazaderivate

im fernen UV-Gebiet liegt. Die 6,8-Dibromderivate zeigen eine schwache Bathochromie für jedes Maximum (Tab. 2).

Es ist festzustellen, daß die bathochrome Verschiebung durch die 2-Phenylsubstitution in den 3-Oxidderivaten viel kleiner ist als in den Chinazolinen, hingegen hat die Parasubstitution im Phenylrest fast keine Auswirkung auf das Spektrum und auf die Lage der Maxima. Die Orthosubstituenten haben eine schwache hypsochrome Wirkung [siehe 2-(o-Nitrophenyl)-

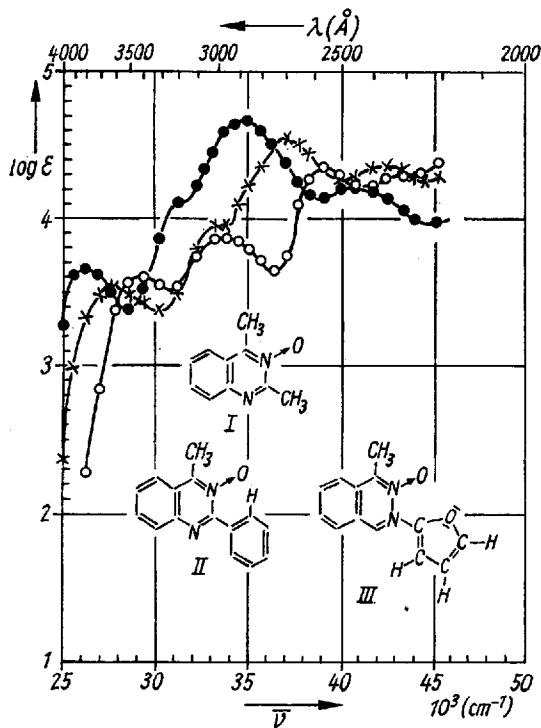


Abb. 3. UV-Spektren von 2,4-Dimethylchinazolin-3-oxid (I), 2-Phenyl-4-methylchinazolin-3-oxid (II), 2-Furyl-4-methylchinazolin-3-oxid (III)

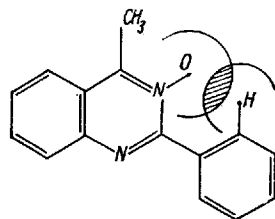


Abb. 4. Sterische Hinderung im 2-Phenyl-4-methylchinazolin-3-oxid

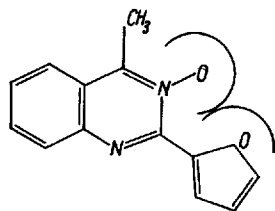


Abb. 5. 2-Furyl-4-methylchinazolin-3-oxid, sterisch nicht gehindert

chinazolin-3-oxid, Tab. 2]. Diese Tatsache rechtfertigt die Vermutung, daß eine sterische Hinderung vorliegt. Die $N \rightarrow O$ -Gruppe ruft eine Verdrehung der Ebene des Phenylkerns zu der des restlichen Moleküls hervor und hebt dadurch teilweise die Konjugation der Phenylgruppe mit dem übrigen Molekül auf (Abb. 3 und 4).

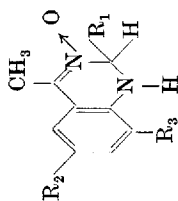
Das 2-Furylderivat zeigt eine viel stärkere Verschiebung als das 2-Phenylderivat. Aus der Strukturformel geht hervor, daß der Abstand zwischen

Tabelle 3
Konkurrenzreaktion zur Konsistenzuntersuchung

Nr.	Gemischkomponenten		Ausgangsmischung (%)		Temperatur °C	$k_I:k_{II}$ ausgeglichen
	I	II	I	II		
1	cis-1, 4-Dimethylcyclohexan	trans-Decalin	45,4	54,6	110	1,36
2	trans-1, 4-Dimethylcyclohexan	trans-Decalin	39,5	60,5	110	0,87
3	cis-4-tert-Butylmethylcyclohexan	trans-Decalin	51,8	48,2	130	1,05
4	trans-4-tert-Butylmethylcyclohexan	trans-Decalin	49,9	50,1	130	0,61
5	cis-1, 4-Dimethylcyclohexan	cis-1, 2-Dimethylcyclohexan	55,7	44,3	105	0,95
6	trans-1, 4-Dimethylcyclohexan	cis-1, 2-Dimethylcyclohexan	47,0	53,0	105	0,63
7	cis-1, 2-Dimethylcyclohexan	cis-1, 3-Dimethylcyclohexan	51,3	48,7	105	1,59
8	trans-1, 2-Dimethylcyclohexan	cis-1, 3-Dimethylcyclohexan	51,4	48,6	105	0,94
9	trans-1, 3-Dimethylcyclohexan	cis-1, 2-Dimethylcyclohexan	47,2	52,8	105	0,94
10	cis-1, 3-Dimethylcyclohexan	cis-1, 2-Dimethylcyclohexan	48,7	51,3	105	0,63

Tabelle 3

Lage und Intensität der Absorptionsbanden substituierter
4-Methyl-1,2-dihydrochinazolin-3-oxide



R ₁	R ₂	R ₃	¹ L _b $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	log ε	¹ L _a $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	log ε	¹ B _b $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	log ε	¹ B _a $\bar{\nu}$ cm ⁻¹	log ε
-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	-H	-H	27000	3,60	34200	3,81	39200	4,12	42500	4,30
-C ₆ H ₅	-Br	-Br	26300	3,61	33500	3,96	37000	4,20	40800	4,37
-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	-H	-H	26800	3,57	33900	3,90	38500	4,22	42500	4,36
-C ₆ H ₄ -N(CH ₃) ₂ (p)	-H	-H	27000	3,59	33900	4,08	37700	4,50	42200	4,35
-C ₆ H ₄ -OCH ₃ (p)	-Br	-H	26300	3,56	33500	3,90	37700	4,31	41300	4,43
-C ₆ H ₄ -NO ₂ (p)	-H	-H	27800	3,60	34400	4,11	38500	4,33	42500	4,34
-C ₆ H ₄ -O · CO · CH ₃ (o)	-H	-H	26700	3,60	35100	4,04	38500	4,21	42500	4,36
-C ₆ H ₄ -NO ₂ (o)	-H	-H	27800	3,54	33900	4,02	38500	4,28	42500	4,36
-C ₆ H ₄ -NH · CO · CH ₃ (p)	-H	-H	27000	3,56	34400	3,93	39200	4,42	41300	4,47
-Furyl	-H	-H	26300	3,62	34400	3,95	38700	4,19	42500	4,29
-CH=CH-C ₆ H ₅	-H	-H	27000	3,58	34800	4,25	38700	4,45	41700	4,42

der N → O- und der Furylgruppe hinreichend groß ist und demzufolge keine sterische Hinderung entstehen kann (Abb. 3 und 5).

Beim 2-Styrylderivat hebt die Verlängerung der Kette des Substituenten die sterische Wirkung auf und bestimmt dadurch eine sehr starke bathochrome Verschiebung (Abb. 6 und 7). Die sterische Hinderung und deren Auswirkung auf das Spektrum tritt noch besser beim 2-(α -Methylstyryl)-derivat in Erscheinung (Abb. 6). Hier ruft die α -Methylgruppe, die norma-

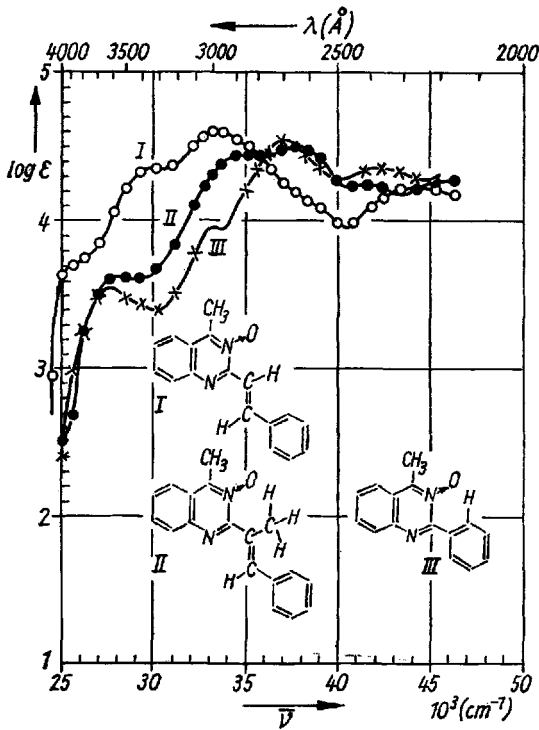


Abb. 6. UV-Spektren von 2-Styryl-4-methylchinazolin-3-oxid (I), 2-(α -Methylstyryl)-4-methylchinazolin-3-oxid (II), 2-Phenyl-4-methylchinazolin-3-oxid (III)

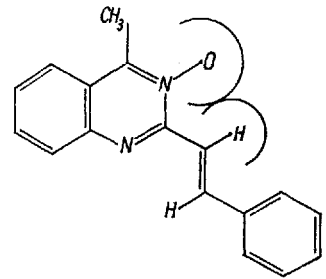


Abb. 7. 2-Styryl-4-methylchinazolin-3-oxid, sterisch nicht gehindert

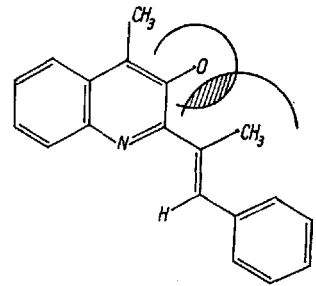


Abb. 8. Sterische Hinderung im 2-(α -Methylstyryl)-4-methylchinazolin-3-oxid

lerweise eine sehr schwache Wirkung auf das Spektrum ausübt, eine starke hypsochrome Verschiebung hervor, die man nicht anders als durch die Drehung der Ebene des Substituenten gegenüber dem restlichen Molekül deuten kann (Abb. 8). So sind die Maxima des 2-(α -Methylstyryl)-derivates hypsochrom verschoben, selbst im Vergleich zu den entsprechenden Werten des 2-Phenylderivates (Abb. 6).

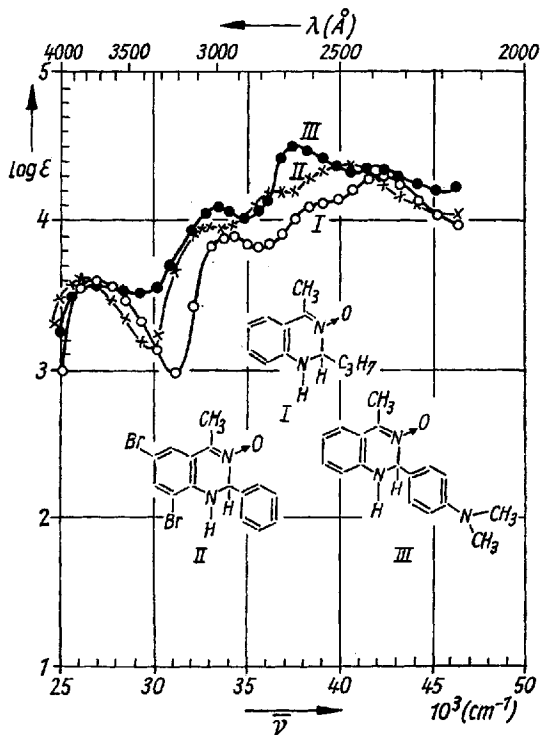


Abb. 9. UV-Spektren von 1,2-Dihydro-2-propyl-4-methylchinazolin-3-oxid (I); 1,2-Dihydro-2-phenyl-4-methyl-6,8-dibromchinazolin-3-oxid (II); 1,2-Dihydro-2-(p-dimethylaminophenyl)-4-methylchinazolin-3-oxid (III)

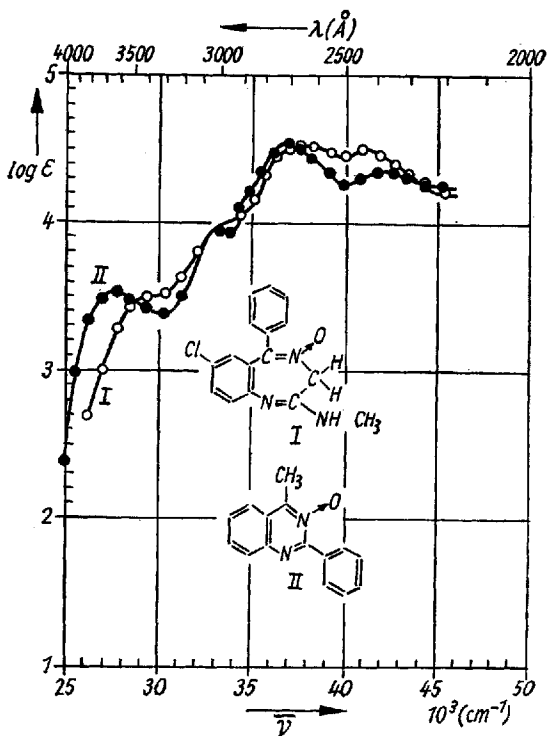


Abb. 10. UV-Spektren von 7-Chlor-2-methylamino-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxid (Lybrium) (I); 2-Phenyl-4-methylchinazolin-3-oxid (II)

Die Spektren der 1,2-Dihydrochinazolin-3-oxide sind denen der Chinazolin-3-oxide sehr ähnlich (Abb. 9). Angesichts dessen, daß durch Aufhebung des aromatischen Charakters des Diazaringes keine bemerkenswerte Änderung eintritt, ist die Schlußfolgerung zulässig, daß der Benzolring den allgemeinen Spektrencharakter bestimmt. Diese Hypothese wird auch dadurch bekräftigt, daß das 7-Chlor-2-methylamino-5-phenyl-3H-1,4-benzodiazepin-4-oxid (Lybrium), in welchem der diazinische Ring durch eine Methylen-

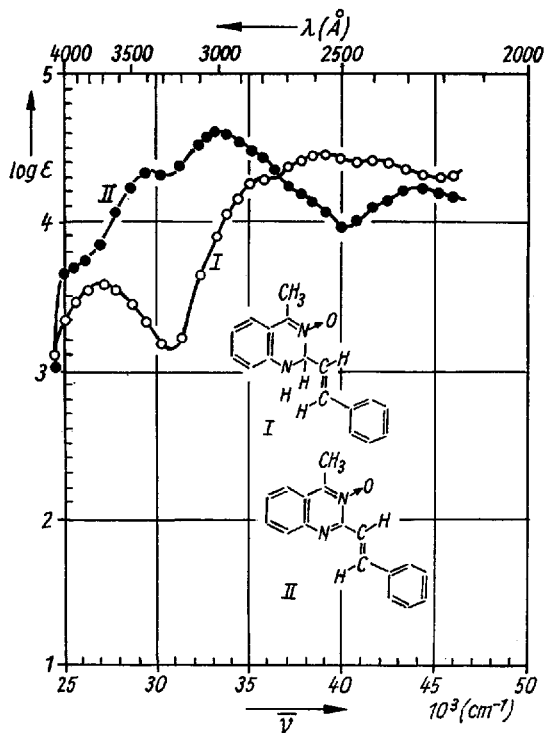


Abb. 11. Spektren von 1,2-Dihydro-2-styryl-4-methylchinazolin-3-oxid (I), 2-Styryl-4-methylchinazolin-3-oxid (II)

gruppe erweitert ist, ein dem Chinazolin-3-oxid sehr ähnliches Spektrum aufweist (Abb. 10). Selbstverständlich ruft der 2-Phenyl- oder der substituierte 2-Phenylrest im Falle der 1,2-Dihydrochinazolin-3-oxide keine merkliche Veränderung der Spektren hervor, da in diesen Verbindungen die Konjugation der Phenylgruppe durch die Hydrierung der Doppelbindungen ausgeschaltet ist (Abb. 9). Aus diesem Grunde weisen die 2-Phenyllderivate des Chinazolin-3-oxids eine geringe bathochrome Verschiebung im Vergleich zu den betreffenden 1,2-Dihydroderivaten auf. Diese läßt sich ebenfalls durch die oben erwähnte sterische Hinderung erklären, die auch im Falle der nicht hydrierten 2-Phenylchinazolin-3-oxide keine vollkommene Konjugation ge-

stattet. Die 2-Styrylderivate zeigen wieder im Vergleich zu den entsprechend hydrierten Verbindungen die größte Verschiebung, die eine starke Konjugationswechselwirkung anzeigt, welche durch die Hydrierung des diazinischen Ringes aufgehoben wird (Abb. 11).

Cluj (Rumänien), Chemisch-Pharmazeutisches Forschungsinstitut.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juni 1966.