

IR-spektroskopische Untersuchung von N-Acyl-1,3-N,O-Heterocyclen und 2-Alkyl-thiazolinen-2 bzw. -thiazinen-2

Von A. PASTURA und K. THEWALT

Mit 5 Abbildungen

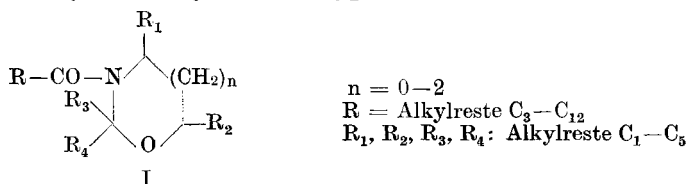
Inhaltsübersicht

Es wird gezeigt, daß für N-Acyl-oxazolidine, -1,3-tetrahydrooxazine, -1,3-hexahydro-oxazepine, 2-Alkyl- Δ^2 -thiazoline und 2-Alkyl- Δ^2 -thiazine Absorptionen im Bereich zwischen 900 und 1000 cm^{-1} charakteristisch sind. Diese Verbindungen wurden außerdem gaschromatographisch untersucht.

I. IR-Untersuchungen

a) N,O-Heterocyclen

In der Literatur finden sich einige Arbeiten über IR-Spektren von Alkyloxazolidinen. Nach BERGMANN und Mitarb.¹⁾ ist diese Verbindungsgruppe durch ein Bandentriplett bei 1086 — 1118 cm^{-1} , 1116—1139 cm^{-1} , 1149—1185 cm^{-1} charakterisiert. Nach HABERMEHL²⁾ ist dieses Triplett zur Identifizierung von Oxazolidinen nicht geeignet, da viele andere Verbindungen, die nicht Oxazolidine sind, Absorptionen in diesem Bereich zeigen. Als charakteristisch für Alkyloxazolidine wird von HABERMEHL dagegen der Bereich zwischen 810—890 cm^{-1} bezeichnet. Bei allen von uns untersuchten N-Acyl-heterocyclen des Typs



$n = 0-2$
 R = Alkylreste C_3-C_{12}
 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4$: Alkylreste C_1-C_5

finden wir außer den von BERGMANN und HABERMEHL genannten Absorptionsbereichen einen weiteren charakteristischen Bereich zwischen 900 bis 1000 cm^{-1} .

¹⁾ E. D. BERGMANN, E. ZIMKIN u. S. PINCHAS, Rec. Trav. chim. Pays-Bas **71**, 168 (1952).

²⁾ G. HABERMEHL, Chem. Ber. **96**, 2029 (1963).

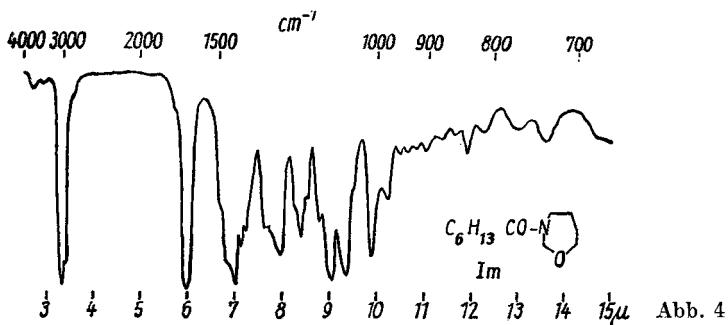
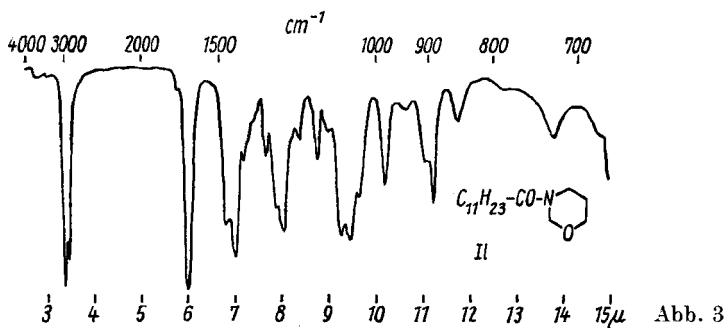
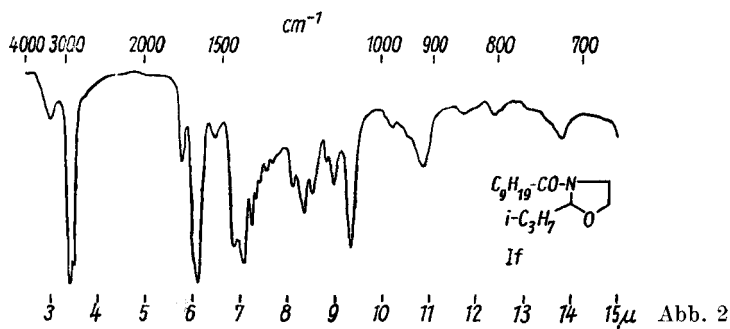
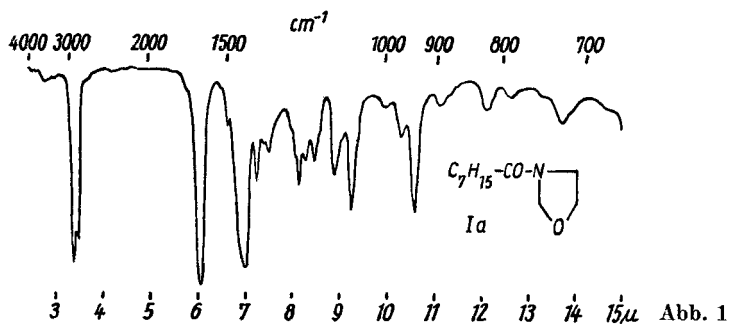


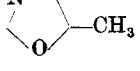
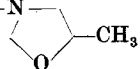
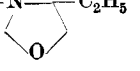

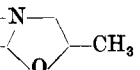
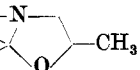






Tabelle 1
IR-Spektren von I

| Verb.- Nr. | Formel | Charakteristische Absorptionen (cm^{-1}) |
|---------------|--|--|
| Ia | $\text{C}_7\text{H}_{15}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1140, 1080, 970, 942 |
| Ib | $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1140, 1080, 970, 942 |
| Ic | $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1220, 1080, 1055, 908, 842 |
| Id | $i\text{-C}_8\text{H}_{17}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1220, 1080, 1055, 908, 842 |
| Ie | $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CO}-\text{N}$  | 1660, 1210, 1180, 1080, 990, 960, 935, 868 |
| If | $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1240, 1200, 1110, 1070, 920, 850 |
| Ig | $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CO}-\text{N}$  | 1660, 1240, 1160, 1115, 1055, 1000, 918, 835 |
| Ih | $\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1220, 1140, 1080, 1055, 945, 908, 842, 828 |
| Ii | $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1240, 1185, 1140, 1075, 1048, 972, 925, 885, 845, 820 |
| Ik | $\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1248, 1190, 1148, 1075, 1050, 980, 900, 890, 848 |
| Il | $\text{C}_{11}\text{H}_{23}-\text{CO}-\text{N}$  | 1650, 1248, 1190, 1148, 1075, 1050, 980, 900, 890, 848 |
| Im | $\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{CO}-\text{N}$  | 1660, 1255, 1210, 1110, 1070, 1012, 980, 840 |

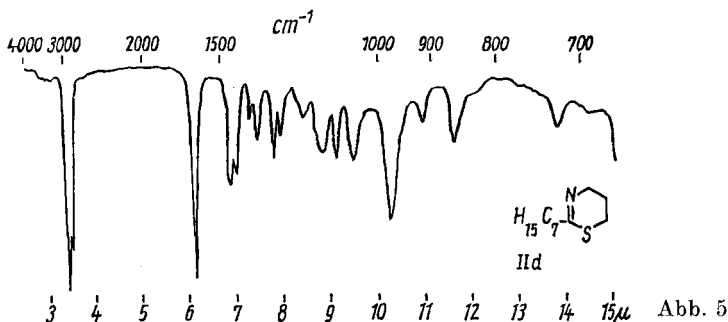
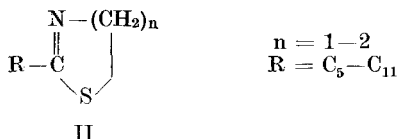
Besonders hervorzuheben sind die Absorptionen bei $842 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ (Ic, d und If—m) sowie bei $908 \pm 12 \text{ cm}^{-1}$ (Ic, d, f, g, h, k, l).

Bei $842 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ treten typische Absorptionen auf, deren Lage und Intensitäten von den Alkylsubstituenten R_1-R_4 abhängig sind (siehe Tabelle 1 und Abb. 1—4).

b) 2-Alkyl- Δ^2 -thiazoline und 2-Alkyl- Δ^2 -thiazine

Die IR-Spektren von in 2-Stellung substituierten Thiazolinen wurden von OTTING und DRAWERT³⁾ diskutiert. Als charakteristische Absorptionen bezeichnen diese Autoren die Banden bei $1640-1560 \text{ cm}^{-1}$, $1250-1190 \text{ cm}^{-1}$, $1010-950 \text{ cm}^{-1}$.

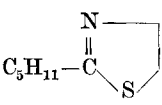
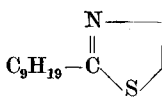
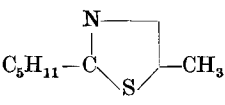
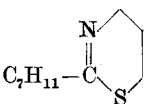
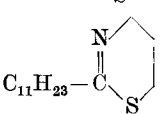
Wir untersuchten nun einige Verbindungen des Typs



Dabei erhielten wir außer den von OTTING und DRAWERT beschriebenen Absorptionen weitere schwach-mittlere Absorptionen im Bereich von 800 bis 1000 cm^{-1} . Charakteristisch ist hier der Bereich von $850 - 862 \text{ cm}^{-1}$. Der Gesamthabitus der Spektren von II gleicht dem von I. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Perkin-Elmer Infracord, Mod. 137, aufgenommen. Die Substanzen wurden als $0,01 \text{ mm}$ starke Filme zwischen NaCl -Scheiben aufgetragen.

³⁾ W. OTTING u. DRAWERT, Chem. Ber. 88, 1469 (1955).

Tabelle 2
IR-Spektren von II

| Verb.-Nr. | Formel | Charakteristische Absorptionen (cm ⁻¹) |
|-----------|---|--|
| IIa |  | 1648, 1200, 1150, 1098, 1010 , 965, 925, 850 |
| IIb |  | 1648, 1200, 1150, 1098, 995 , 925, 850 |
| IIc |  | 1640, 1195, 1150, 1055, 1015, 995, 950 , 850 |
| II d |  | 1640, 1180, 1140, 1098, 1055, 960, 915, 862 |
| IIe |  | 1640, 1180, 1140, 1098, 1055, 970, 915, 862 |

II. Herkunft der Präparate

I a—m wurden nach THEWALT und RENCKHOFF⁴⁾ durch saure Kondensation von N-(Hydroxyalkyl)-amiden des Typs RCONHCHR₁ · (CH₂)_n · CHR₂OH (III) mit Carbonylverbindungen der allgemeinen Formel R₃R₄CO, wobei R und R₁ bis R₄ die in I angegebene Bedeutung haben, erhalten. II a—e wurden durch Umsetzung von III mit P₂S₅, über die an anderer Stelle berichtet wurde⁴⁾, erhalten.

⁴⁾ Vorgetragen auf der DGF-Vortragstagung Mainz 1967; K. THEWALT u. G. RENCKHOFF, Fette, Seifen, Anstrichmittel **70** (1968) (in Vorbereitung).

Witten (Ruhr), Dynamit Nobel AG., Werk Witten.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. November 1967.