

Das spektrale Verhalten einiger stickstoffhaltiger Heterocyklen

Von

J. Schurz, A. Ullrich und H. Bayzer

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Mit 5 Abbildungen

(Eingegangen am 13. Dezember 1958)

Succinimidin wird dargestellt und seine Eigenschaften sowie sein UV- und UR-Spektrum beschrieben; es wird die Beobachtung diskutiert, daß diese Substanz beim Erhitzen in Lösung in eine rotgefärbte Verbindung übergeht und einige diesbezügliche Versuche werden beschrieben. Außerdem wird das UV-Spektrum einiger verwandter Substanzen mitgeteilt und diskutiert.

Nachdem in früheren Arbeiten die UV-Spektren von substituierten Pyridinen¹ und Naphthyridinen² sowie deren pH-Abhängigkeit behandelt wurden, sollen hier Messungen an weiteren Heterocyklen mitgeteilt werden. Es handelt sich hierbei zunächst um Stoffe, die bei der Kondensation von 1,5- oder 1,4-Dinitrilen mit Ammoniak entstehen, also 5- und 6-Ringe mit einem Hetero-Stickstoff; teilweise sind diese Substanzen noch mit Azomethingruppen substituiert. Solche Stoffe sind aus zwei Gründen interessant. Zunächst zeigen sie eigenartige Verfärbungserscheinungen; bei bestimmter Behandlung gehen sie nämlich — vermutlich über eine Kondensationsreaktion — in tiefrot gefärbte Produkte über, deren Struktur wir noch nicht aufklären konnten. Möglicherweise sind diese Kondensationsprodukte ähnlich gebaut wie die „rote Kohle“³. Zum anderen aber haben wir es hier mit Modellreaktionen für die Hitzeschädigung von

¹ H. Bayzer, Mh. Chem. **88**, 72 (1957).

² W. Skoda und H. Bayzer, Mh. Chem. **89**, 5 (1958).

³ A. Klemenc und G. Wagner, Z. Anorg. allg. Chem. **239**, 1 (1938); L. Schmidt, H. P. Boehm und U. Hofmann, Z. Anorg. allg. Chem. **282**, 241 (1955); vgl. E. Ziegler, Österr. Chemiker Ztg. **59**, 155 (1958).

hochpolymeren Acrylderivaten zu tun, und daher beanspruchen die hier studierten Stoffe auch unmittelbar technisches Interesse.

Außerdem wollen wir in dieser Arbeit noch einige ergänzende Messungen an Pyridinderivaten mitteilen und auch die UR-Spektren einiger der in der ersten und zweiten Mitteilung dieser Reihe^{1, 2} behandelten Substanzen nachtragen.

1. Pyrrolidin- und Pyrimidin-Derivate

Das UV-Spektrum des Succinimidins (= 2,5-Diiminopyrrolidin) (I) in Äthanol zeigte in Maximum bei 4250 mm^{-1} , wie es auch schon *Elvidge* und *Linstead*⁴ fanden (Abb. 1, Kurve 1). Für das Succinimidin wäre eine tautomere Form (das 2-Amino-5-iminopyrrolidin) möglich, in der — im Gegensatz zur Grundform — zwei C=N-Bindungen konjugiert aufscheinen. Aus dem Spektrum läßt sich schwer etwas Sicheres sagen, doch wird man die Grundform für wahrscheinlicher halten, da durch die Konjugation die Absorption der $>\text{C}=\text{N}$ -Gruppe, die bei $3800\text{--}4000\text{ mm}^{-1}$ liegt, wohl rotverschoben werden müßte. Im Succinimidin tritt jedoch sogar eine leichte Violettverschiebung auf. Analog konju-

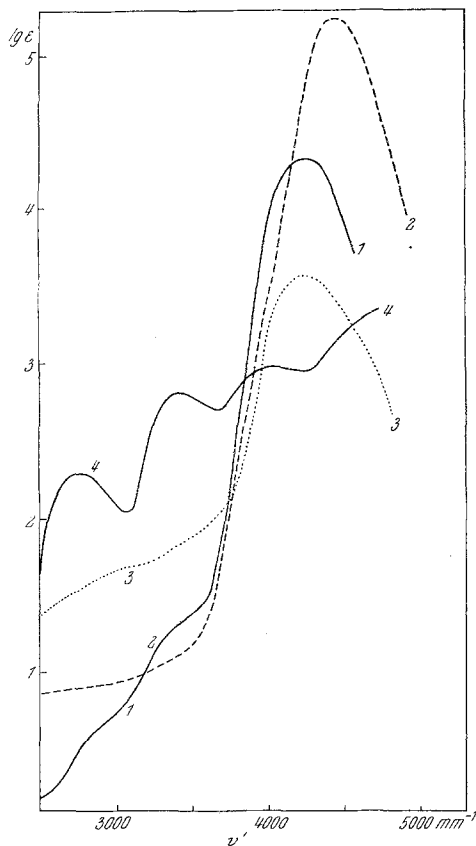


Abb. 1. UV-Spektren von:
 1 Succinimidin in Äthanol
 2 5-Imino-2-pyrrolidon in Äthanol ($c = 0,1\text{ m}$)
 3 Rote Substanz aus 1 in Äthanol ($\log m$)
 4 Reaktionsprodukt aus Glutardinitril, Natriumamid und Formamid ($\log m$) in Äthanol

gierte $>\text{C}=\text{C}<$ -Systeme (etwa $>\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}-\text{NR}_2$ ⁵) absorbieren z. B. bei $3005\text{--}3560\text{ mm}^{-1}$; und nach *Barany* u. a.⁶ übt der Ersatz von

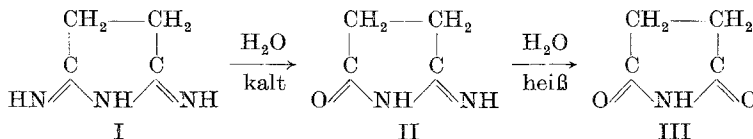
⁴ *J. A. Elvidge* und *R. P. Linstead*, *J. Chem. Soc.* [London] **1954**, 442; vgl. *L. J. Ewner*, *M. J. Hurwitz* und *P. L. de Benneville*, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 1103 (1955).

⁵ *E. A. Braude*, *Annu. Reports Progr. Chem.* **42**, 105 (1945).

⁶ *H. C. Barany*, *E. A. Braude* und *M. Pianka*, *J. Chem. Soc.* [London] **1949**, 1898.

C durch N in 1,3-Dienen nur einen geringen (hypsochromen) Einfluß auf die Lage der Absorptionsbande aus.

Das UR-Spektrum des Succinimidins wurde ebenfalls aufgenommen (Abb. 2).



Die freie Base (weiße Nadeln) zeigt keinen Schmelzpunkt, sondern beginnt sich ab 200° C u. Zers. zu verfärben. Gegen Feuchtigkeit ist diese Substanz äußerst empfindlich. Sie wird bereits in der Kälte durch Wasser unter NH₃-Entwicklung zum 5-Imino-2-pyrrolidon (5-Imino-2-ketopyrrolidin II) verseift, während in der Hitze die Verseifung weiterläuft zum Succinimid (III). Wir haben das 5-Imino-2-pyrrolidon dargestellt und sein UV-Spektrum in Äthanol aufgenommen (Abb. 1, Kurve 2); es findet sich nunmehr das Maximum — wieder in Übereinstimmung mit

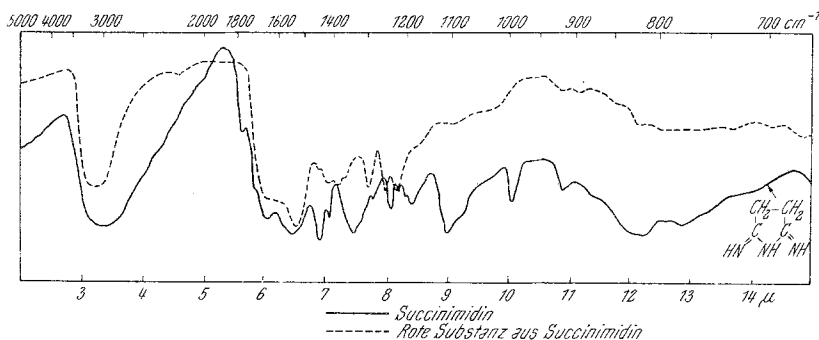


Abb. 2. UR-Spektren von Succinimidin (—) und der daraus erhaltenen roten Substanz (---)

früheren Angaben — bei 4430 mm⁻¹. Auch die letzte Stufe, das Succinimid, haben wir vermessen (Abb. 3, Kurve 1 in Wasser, Kurve 2 in 0,1 n H₂SO₄, Kurve 3 in 0,1 n NaOH). Es zeigt in neutraler und saurer Lösung eine Schulter bei 4200 mm⁻¹, in alkalischer — wo es als Bernsteinsäuremonoamid vorliegt — kein Maximum. Ley und Fischer⁷ stellten ja bereits fest, daß die Imide der gesättigten zweibasischen Säuren erst im äußeren UV absorbieren; sie fanden weiterhin, daß die Aminoderivate der Imide ungesättigter Säuren gelb gefärbt sind und fluoreszieren (wobei die Aminogruppe an sich zu einer starken Rotverschiebung führt); durch Säurezusatz tritt reversible Entfärbung und Violettverschiebung, zugleich Absorptionserniedrigung ein.

Schließlich haben wir noch das Bernsteinsäurediamid hergestellt und

⁷ H. Ley und W. Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 327 (1913).

sein UV-Spektrum in Wasser aufgenommen (Abb. 3, Kurve 4). Es zeigt das typische Amidspektrum.

Wurde Succinimidin in DMF (Dimethylformamid) gelöst und erhitzt, so begann sich die Lösung bei etwa 100° C nach Rot zu verfärben, die End-

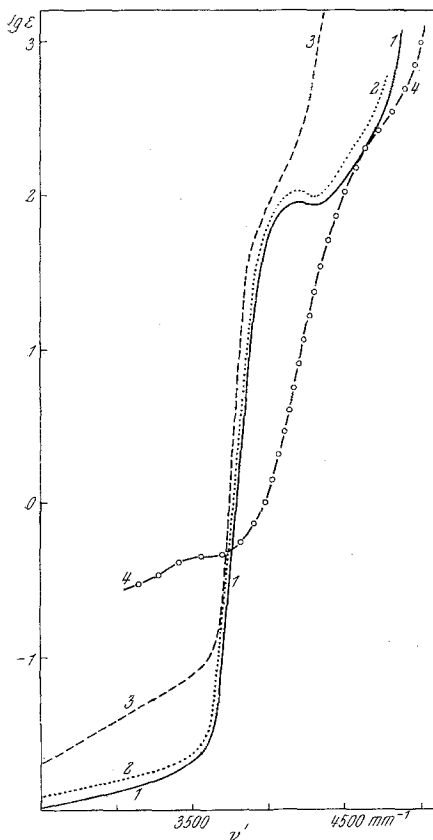


Abb. 3. UV-Spektren von:

- 1 Succinimid in Wasser
- 2 Succinimid in 0,1 n H₂SO₄
- 3 Succinimid in 0,1 n NaOH
- 4 Bernsteinsäurediamid in Wasser

diese Erscheinung. Dieses reine Produkt zeigte auch beim Behandeln mit naszierendem H₂ sowie mit heißer 50-proz. NaOH und Pyridin keine Verfärbung; mit heißer 5 n H₂SO₄ trat leichte Gelbfärbung ein. Das 5-Imino-2-pyrrolidon zeigte in Lösung beim Erhitzen keine Verfärbung mehr. Daraus darf man schließen, daß für die Verfärbung die Iminogruppen notwendig, jedoch nicht hinreichend sind.

Die Herstellung des nächsten Homologen, des Glutarimidins, aus Glu-

stufe war ein tiefes, sattes Rot. Eine analoge Verfärbung (wenn auch weniger intensiv) tritt beim Erhitzen in Formamid und in DMSO (Dimethylsulfoxyd) auf. Bei Zugabe von konz. HCl zur roten DMF-Lösung tritt Entfärbung ein, bei Zugabe von NaOH Gelbfärbung. Devarda-Legierung oder naszierender H₂ führen ebenfalls zur Entfärbung. Beim Stehen an bzw. beim Durchleiten von Luft oder O₂ verfärbt sich die rote Lösung nach Braun. Infolge der starken Eigenabsorption des DMF konnte das UV-Spektrum der Lösung nicht ermittelt werden. Beim Eindunsten der roten Lösung zur Trockene im Vakuumexsikkator erhielten wir rotviolette Blättchen, die sich beim Erhitzen bei etwa 100° C schwarz verfärbten unter offensichtlicher Zersetzung. Diese Blättchen konnten in Äthanol gelöst und das UV-Spektrum dieser roten Lösung ermittelt werden (Abb. 1, Kurve 3). Es zeigt dasselbe Maximum wie das Succinimidin; wahrscheinlich ist die rote Substanz noch nicht einheitlich. Übrigens trat diese Verfärbung nur beim rohen Succinimidin auf; wurde dieses durch Umkristallisieren aus absol. Alkohol gereinigt, so verschwand

tarsäuredinitril und Natriumamid in Formamid gelang nicht, selbst nach vier Tagen bei 50—60° schied sich nichts aus, jedoch zeigt das UV-Spektrum der Reaktionslösung (Abb. 1, Kurve 4), daß eine Reaktion eintrat, offensichtlich aber bei weitem nicht vollständig genug verlief, um die Isolierung eines Produktes zu erlauben. Jedenfalls war hier genau so wie bei dem Succinimidin die Reaktionslösung tiefrot gefärbt. Es scheint also die Bildung dieser rotgefärbten Verbindung hier eine zwar unerwünschte, aber sehr starke Nebenreaktion zu sein. Wir möchten vermuten, daß es sich um die Bildung hochkondensierter Verbindungen mit konjugierten C=N-Gruppierungen handelt.

2. α -Cyanpyridin

Abb. 4 zeigt die UV-Spektren des gereinigten α -Cyanpyridins in Wasser, in 0,05 n HCl und in 0,05 n NaOH. Wir finden ein Maximum bei 3780 mm^{-1} , das durch Säure- oder Laugenzusatz nicht verändert wird, und ein zweites bei 4560 mm^{-1} , das durch Säure nach 4630 mm^{-1} und durch Lauge nach 4600 mm^{-1} verschoben wird; die Verschiebungen sind auf alle Fälle sehr gering. Das erste Maximum erscheint also gegenüber dem Pyridin gegen Rot verschoben, jedoch nicht so weit wie beim 2-Aminopyridin. Das zweite Maximum jedoch ist stärker rotverschoben: gegenüber dem 2-Aminopyridin sind also die Banden beim 2-Cyanpyridin zusammengedrückt. Der geringe Einfluß der pH-Änderung auf die Lage der Absorptionsbanden zeigt, daß wir es hier jedenfalls mit einem recht stabilen System zu tun haben.

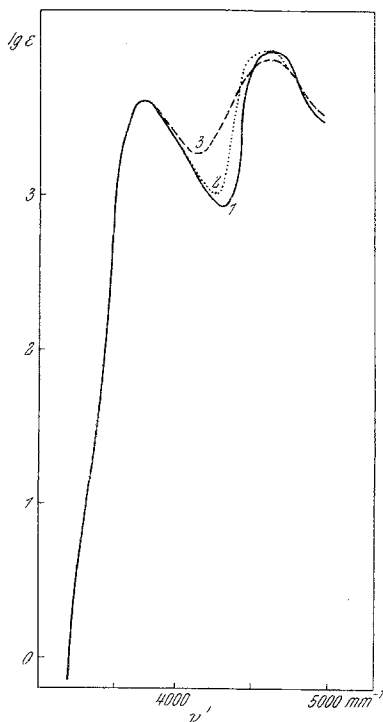


Abb. 4. UV-Spektrum von α -Cyanpyridin
1 in 0,05 n HCl; 2 in H_2O ; 3 in 0,05 n NaOH

3. UR-Spektren substituierter Pyridine und Naphthyridine

Aus der großen Zahl der von uns vermessenen substituierten Pyridine und Naphthyridine seien hier die UR-Spektren der wichtigsten angegeben (Abb. 5). Ohne näher auf die Deutung der sehr komplexen Spektren einzugehen, sei nur darauf hingewiesen, daß alle Derivate (dies gilt auch für die hier nicht gezeigten Spektren) deutliche Banden im Gebiet von 10

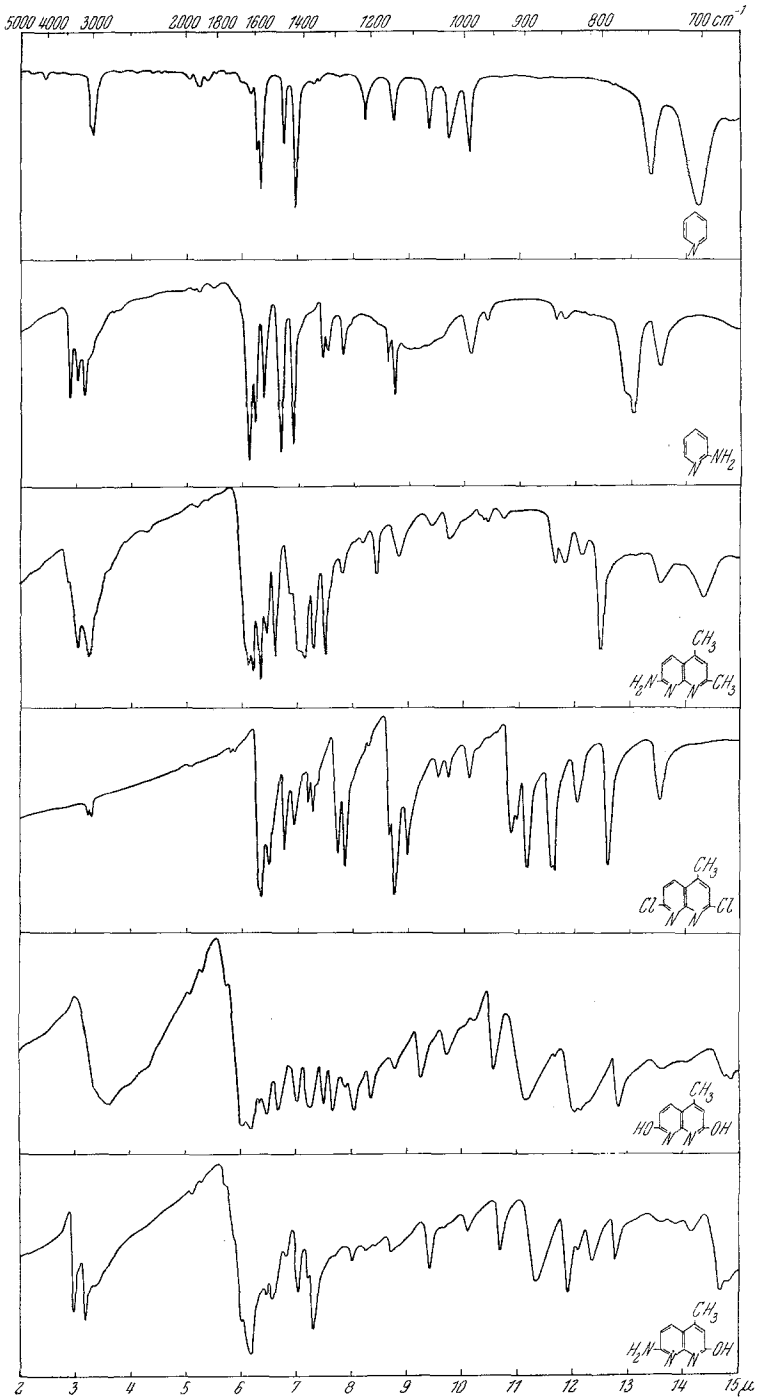


Abb. 5. UR-Spektren einiger Pyridine und Naphthyridine

bis 15μ zeigen. Überdies sind auch die Banden der C=N-Gruppe stets vorhanden; die C=N-Valenzschwingung sollte für offene Ketten bei $5,9$ — $6,1 \mu$, für β -ungesättigte offene Ketten etwa in derselben Gegend ($5,95$ — $6,15 \mu$) und für cyclisch konjugierte Lage bei $6,02$ — $6,75 \mu$ liegen. Tatsächlich finden wir in diesem Gebiet deutliche Banden bei allen Spektren, auch bei dem des Succinimidins (Abb. 2). Auf eine neuere Arbeit, in der UR-Banden aromatischer Systeme diskutiert werden, sei hingewiesen⁸.

Experimenteller Teil

Succinimidin: Succinodinitril wurde mit Natriumamid in wasserfreiem Formamid bei 50 — 60° (Trockenschrank) und normalem Druck umgesetzt. Reaktionsdauer zwei Tage⁴. Die Reaktionslösung färbte sich tiefrot und es schied sich das Rohprodukt als weiße, blättrige Masse ab, die keinen Schmelzpunkt zeigte, sondern sich bei 100° C braun zu färben begann. Bei weiterem Erhitzen wird die Substanz schwarz, bis 350° C war kein Schmelzen zu beobachten. Der N-Gehalt (Kjeldahl) betrug $47,2\%$. Dieses Rohprodukt wurde aus absol. Alkohol umkristallisiert (Einengen notwendig), wobei die reine Substanz in Form von weißen Kristallen erhalten wurde, die sich beim Erhitzen bei 200° C zu verfärben begannen (braun-schwarz). Der N-Gehalt betrug nun $41,9\%$ ($C_4H_7N_3$; ber. $43,27\%$). Die Substanz ist leicht löslich in DMF und Formamid (wasserfrei), etwas löslich in Methanol, Äthanol. Aceton, DMSO (wasserfrei), unlöslich in wasserfreiem Äther. In Wasser ist sie unter Verseifung leicht löslich.

5-Imino-2-pyrrolidon: Reines Succinimidin wurde in Wasser gelöst, wobei NH_3 entwickelt wurde⁴. Beim Abkühlen schied sich das Reaktionsprodukt in Form von langen, farblosen Nadeln aus, die sich beim Erhitzen bei 249° C unter Graufärbung zersetzten ohne zu schmelzen. Die Kristalle waren in DMF, DMSO, Formamid, Äthanol und Methanol leicht, im kalten Wasser schwer löslich (in heißem gut unter Verseifung). Der N-Gehalt betrug $27,1\%$ ($C_4H_6N_2O$; ber. $28,56\%$).

Succinimid: war ein käufliches Präparat (FLUKA) und wurde einmal aus Wasser, zweimal aus Aceton und dann nochmals aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 125° C, UV-Spektrum in Wasser.

Bernsteinsäurediamid wurde aus Bernsteinsäurediäthylester und Ammoniak hergestellt⁹ und dreimal aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 141 — 142° C, UV-Messung in Wasser.

α -Cyanpyridin war ein käufliches Präparat (FLUKA), das durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Äthanol gereinigt wurde. Schmp. 27° C.

UV- und UR-Messungen

Die UV-Messungen erfolgten in einem Beckmann-DU-Gerät, einige Kontrollmessungen wurden in einem Zeiss-Opton vorgenommen; es wurde keine Tyndall-Korrektur durchgeführt. Die UR-Spektren wurden in einem Perkin-Elmer-Doppelstrahlgerät, Modell 21, aufgenommen, und zwar in Form von KBr-Preßlingen.

Dem European Research Associates, Brüssel, danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

⁸ A. R. Katritzky, J. Chem. Soc. [London] 1958, 4162.

⁹ H. v. Fehling, Ann. Chem. 49. 196 (1844).