

# Über die $\omega$ -CO-Schwingung in O- und N-Acetylverbindungen und ihre Anwendung zum differenzierten Nachweis von OH- und NH-Gruppen

Von

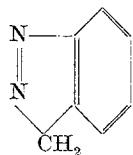
J. Derkosch und E. Rieger

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 27. April 1959)

Es wird gezeigt, daß mit Hilfe der  $\omega$ -C=O-Frequenz von O-Acetylverbindungen auf die Art der ursprünglichen OH-Gruppe geschlossen werden kann; bei N-Acetylverbindungen können in ähnlicher Weise Schlüsse auf die anderen nächsten Substituenten des N-Atoms gezogen werden. Auf die Bedeutung einer solchen IR-Analyse bei unlöslichen Verbindungen wird hingewiesen.

Bei der Einwirkung von Diazoalkanen auf ortho-Chinolacetate entstehen Hydroxymethyl-indazole<sup>1</sup>. Im Verlaufe dieser Untersuchungen hatten wir uns mit den IR-Spektren der genannten Verbindungstypen zu beschäftigen. Da diese einerseits in allen in der IR-Spektroskopie gebräuchlichen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich sind, andererseits aber die Festkörperspektren (als KBr-Preßlinge aufgenommen) im 3  $\mu$ -



Gebiet nur beschränkt deutbar waren, war auch ein differenzierter Nachweis von OH neben NH nicht einwandfrei möglich. Dies war aber in Hinblick auf die Möglichkeit einer NH-freien, tautomeren Form von

<sup>1</sup> F. Wessely, E. Schinzel, G. Spittler und P. Klezl, Mh. Chem. **90**, 96 (1959).

Interesse. Ein Ausweichen in der Deutung auf andere charakteristische Schwingungen außer den H-Valenzschwingungen versprach wegen des komplizierten Molekülbaues auch nur wenig Erfolg. Die Acetylierung solcher Hydroxy-indazole erlaubt aber indirekt den Nachweis einer NH- bzw. OH-Gruppe, da sich die  $\omega$ -C=O-Frequenzen von  $\text{OCOCH}_3$  charakteristisch von denen der  $\text{NCOCH}_3$ -Gruppe unterscheiden. Wir werden weiter unten zeigen, daß die Unterschiede der  $\omega$ -C=O-Schwingung differenzierte sind und so auch nähere Rückschlüsse auf die chemische Natur der OH- bzw. NH-Gruppen gezogen werden können.

Ähnliche Schwierigkeiten, wie vorstehend für die IR-Spektren von Hydroxy-indazolen beschrieben, hatten wir bei der Deutung der Spektren von Derivaten des o-Hydroxy-benzylcyanids — wie sie bei der *Michael*-Addition von Chinolacetaten erhalten wurden<sup>2</sup> — zu überwinden. Auch dort führt eine Acetylierung der Verbindungen im gewissen Umfang zu einer leichteren Deutbarkeit der Spektren. Wir möchten uns aber eine ausführliche Darlegung des letztgenannten Sachverhaltes vorbehalten, da die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind.

Auf Grund dieser angeführten Erfahrungen halten wir einen indirekten Nachweis von OH-, NH<sub>2</sub>-, NH-Gruppen (einzeln oder nebeneinander) nach Acetylierung in allen jenen Fällen für erfolgreich, wo wegen der schweren Löslichkeit der Verbindung und dem damit manchmal verbundenen komplexen Charakter des IR-Spektrums im 3  $\mu$ -Bereich eine einwandfreie Deutung der OH- bzw. NH-Valenzfrequenz nicht oder nur beschränkt möglich ist. Die häufig beschriebene Benzoylierung mag zu besser kristallisierbaren Verbindungen führen, bringt aber durch den Phenylrest eine weitere bandenreiche Gruppe mit großem Einfluß in das Spektrum. Es darf als verwunderlich bezeichnet werden, daß trotz weitgehender Kenntnis der IR-Spektren von O- bzw. N-Acetylverbindungen der skizzierte „indirekte“ Nachweis von solchen Hydroxy- bzw. Amino-gruppen bisher nur fallweise, keineswegs aber systematisch angewandt wurde. Selbstverständlich sind wir uns bewußt, daß der Rückschluß von den Acetylverbindungen auf die Ausgangsverbindung besonders nach energisch durchgeführter Acetylierung infolge möglicher Umlagerungen nur bedingt statthaft ist.

Wir möchten im folgenden die bislang bekannten IR-Frequenzen von O- bzw. N-Acetylverbindungen kurz zusammenfassen, darüber hinaus ergänzend unsere eigenen Messungen sowie die Schlüsse für eine möglichst allgemeine Anwendung bringen.

Die O-Acetylverbindungen können für den vorliegenden Fall in die Gruppe der Essigsäureester von Alkoholen, in die der Phenol- bzw. Enolacetate und in die zwischen den beiden Gruppen liegenden Chinolacetate eingeteilt werden. Formal könnten noch die gemischten Anhydride  $\text{RCO-O-COCH}_3$  hinzugezählt werden. Da aber die „nicht acetylierten“ Produkte in diesem Fall

<sup>2</sup> F. Langer, F. Wessely, W. Specht und P. Klezl, Mh. Chem. **89**, 239 (1958).

die IR-spektroskopisch meist eindeutig identifizierbaren Carbonsäuren darstellen, mögen diese Anhydride hier außer Betracht bleiben. Es sei lediglich darauf verwiesen, daß auch die Anhydride sich in das allgemeingültige Schema einordnen lassen, daß nämlich bei Ersatz eines aciden H einer OH-Gruppe die  $\omega$ -C=O-Frequenz mit der Acidität ansteigt.

*Bellamy*<sup>3</sup> führt als Bereich für die Essigsäureester von Alkoholen den Bereich 1735—1750 K an, für jene von Phenolen oder Enolen 1745 bis 1770 K. *Thompson* und *Jameson*<sup>4</sup> finden für die Acetate gesättigter Alkohole  $\omega$ -C=O-Frequenzen um 1740 K, lediglich für Methylacetat steigt der Wert auf 1750 K. Für Vinylacetat als Enolacetat finden die Autoren 1763, für Phenylacetat 1769 K. *Leonard* und *Owens*<sup>5</sup> führen für Enolacetate den Bereich 1755—1760 K an. Unsere Erfahrungen an zahlreichen Estern, besonders Phenolestern, stehen damit in Übereinstimmung. Zum Beispiel finden wir für O-Acetyl-acetessigester in Lösung zwei Banden bei 1724 und 1772 K, wovon die höherfrequente zweifellos der Acetylgruppe zukommt. Im homogenen flüssigen Zustand sinkt diese Bande auf 1768 K. O-Acetyl-salicylsäure gibt eine Acetylfrequenz bei 1780 K. Wir möchten daher zusätzlich bemerken, daß die erste Gruppe den Wert von 1745 K sehr selten überschreitet, die zweite Gruppe den Wert von 1745 K ebenso selten unterschreitet, wohl aber bis 1780 K ansteigt. Übergang zu Lösungen (üblicherweise in CCl<sub>4</sub> oder CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bewirkt gegenüber dem Festzustand oder dem flüssigen homogenen Zustand bei der Gruppe der Alkoholester keine oder nur eine geringe Verschiebung, bei den Phenol- und Enolestern eine Frequenzsteigerung bis zu 25 K. Die Chinolacetate und die damit nahe verwandten Chinondiacetate wurden von uns an zahlreichen Beispielen untersucht. Die  $\omega$ -C=O-Frequenz der Acetatgruppe liegt dabei in Lösung zwischen 1740 und 1760 K, im festen Zustand meist etwas tiefer. Über diese Substanzklasse soll an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden.

Eine Unterscheidung zwischen phenolischem oder enolischem O-Acetyl ist nach dem Gesagten IR-spektroskopisch nicht möglich, ebensowenig ist eine Entscheidung zwischen primären, sekundären oder tertiären O-Acetylgruppen möglich. Der Unterschied zwischen alkoholischen und phenolischen Acetylverbindungen bleibt auch für unlösliche Verbindungen bestehen, wo die Möglichkeit einer Unterscheidung auf Grund der verschiedenen Integralintensität von alkoholischen oder phenolischen OH-Gruppen<sup>6</sup> versagt.

Zur Unterscheidung der O-Acetylgruppe von der N-Acetylgruppe kann die C—O-Schwingung herangezogen werden, die im Bereiche von

<sup>3</sup> *L. J. Bellamy* „Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution“, übersetzt von *W. Brügel*; Steinkopff, Darmstadt 1955.

<sup>4</sup> *H. W. Thompson* und *D. A. Jameson*, *Spectrochim. Acta* **13**, 236 (1958).

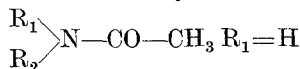
<sup>5</sup> *N. J. Leonard* und *F. H. Owens*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 6039 (1958).

<sup>6</sup> *R. Moccia* und *H. W. Thompson*; *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **243**, 154 (1957).

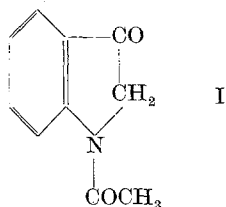
1200 bis 1250 K mit einer Intensität gleich, meist sogar größer als die der  $\omega$ -C=O-Schwingung auftritt.

Für die  $\omega$ -C=O der N-Acetylgruppe ist ein erheblich weiterer Bereich als bei der O-Acetylgruppe anzusetzen, nämlich 1640 bis 1810 K. Im Bereiche von 1640 bis 1700 K liegen die CO-Frequenzen primärer und sekundärer Monoacylamine, die in ihrer Strukturabhängigkeit und Verschiebung bei Änderung des Aggregatzustandes gut untersucht sind<sup>7</sup>. Strukturmerkmal aller dieser N-Acetylverbindungen ist, daß am N nur höchstens ein Substituent mit beträchtlicher Elektronenacceptorwirkung sitzt. Nur in diesem Fall kann sich nämlich in nennenswertem Maß die mesomere Grenzstruktur  $>N^{\pm}=C-O^{-}$  ausbilden und die  $\omega$ -C=O mehr

oder weniger erheblich unter 1700 K drücken. N-Methylacetamid zeigt die  $\omega$ -C=O-Frequenz in Lösung bei 1670 K und N-Dimethylacetamid bei 1650 K<sup>7</sup>. Ist in einer N-Acetylverbindung



und besitzt  $R_2$  eine starke Elektronenacceptorwirkung, wie z. B. der Phenylrest, so wird die polare Grenzstruktur bereits zurückgedrängt und die Frequenz der  $\omega$ -C=O auf 1690 K erhöht. Dieser Bereich bleibt auch dann erhalten, wenn, wie im N-Acetyloxy (I), der Stickstoff Glied eines heterocyclischen Ringes wird, wenn nur  $R_2$  gegenüber  $R_1$  keine erhebliche Elektronenacceptorwirkung besitzt, wie dies beim Acetyloxy durch die  $CH_2$ -Gruppe der Fall ist<sup>8</sup>. Weist nun  $R_2$  ebenso wie  $R_1$



eine Elektronenacceptorwirkung auf, oder wird der Stickstoff Teil eines heteroaromatischen Systems, so wird die polare Grenzstruktur noch stärker zurückgedrängt und die CO-Frequenz weiter erhöht. Besonders eindrucksvoll zeigte sich diese Abhängigkeit bei N-Acetylverbindungen N-haltiger einfacher Heteroaromaten<sup>9, 10, 11</sup>. In diese Reihe läßt sich auch recht gut das von uns gemessene N-Acetylcarbazol einordnen. Seine

<sup>7</sup> A. Gierer, Z. Naturforsch. **8b**, 654 (1953).

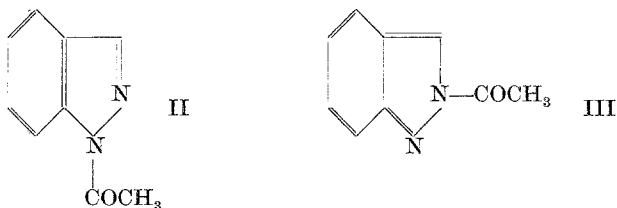
<sup>8</sup> S. J. Holl, A. E. Kellie, D. G. O'Sullivan und P. W. Sadler; J. Chem. Soc. [London] **1958**, 1217.

<sup>9</sup> L. J. Bellamy, Spectrochim. Acta **13**, 60 (1958).

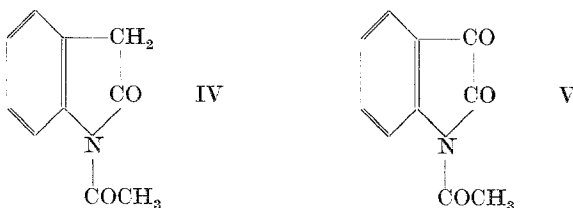
<sup>10</sup> W. Otting, Chem. Ber. **89**, 1940 (1956).

<sup>11</sup> H. A. Staab, Ann. Chem. **609**, 75, 83 (1957); H. A. Staab und G. Seel; Ann. Chem. **612**, 187 (1958.)

CO-Frequenz von 1700 K (in Lösung) liegt relativ tief, da formal beide Reste  $R_1$  und  $R_2$  gleich und durch eine Brückenbindung verbunden sind, daher ist die Elektronenacceptorwirkung des mittelständigen Pyrrolringes auf das einsame Elektronenpaar des N geringer als im Indol und auch geringer als im Pyrrol selbst. Die CO-Frequenzen im Acetylintol und Acetylpyrrol liegen bei 1711 K bzw. 1727 K (in Lösung) (vgl. Fußnote<sup>10</sup>). Ersatz einer CH-Gruppe durch den elektronegativeren N erhöht die Elektronenacceptorwirkung des Ringes und damit die CO-Frequenz der N-Acetylverbindung<sup>10</sup>. Dies gilt auch für das erstmals von uns gemessene N-Acetylintazol. Diese Substanz existiert in zwei tautomeren Formen, deren eine Struktur von *Auwers*<sup>12</sup> durch Synthese gestützt erscheint. Die beiden Substanzen zeigen ein verschiedenes IR-Spektrum, die CO-Frequenz der Acetylgruppe liegt bei 1726 K bzw. 1754 K. Auf Grund von Vergleichen der UV-Spektren wäre dem benzenoiden Acetylintazol II die Frequenz bei 1726 K zuzuschreiben<sup>1</sup>, die höhere Frequenz dem chinoiden Isomeren III. Dies gilt ganz analog für verschiedene Derivate des Indazols; darüber und über den Versuch, IR-spektroskopische Beweise für diese Strukturzuordnung zu bringen, wird von uns in Kürze an anderer Stelle berichtet werden. Wie auch immer die Zuordnung sei, liegt



die CO-Frequenz dieser Verbindungen höher als im Acetylintol, in Übereinstimmung mit dem Frequenzanstieg in der Reihe der Acetylderivate des Pyrrols, Imidazols etc.<sup>10</sup>. Wie bereits erwähnt, ist die CO-Frequenz auch in solchen Verbindungen erhöht, wo  $R_1$  und  $R_2$  Elektronenacceptorwirkung besitzen und der Stickstoff nicht Glied eines heteroaromatischen Ringes ist. N-Acetyloxindol (IV) zeigt eine der CO-Frequenzen bei 1710 K, N-Acetylisatin (V) bei 1721 K<sup>8</sup>. Die Zuordnung ist dabei



<sup>12</sup> K. v. *Auwers*, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2081 (1925).

nicht völlig gesichert. Sie kann nur formal auf die N-Acetylgruppe beschränkt werden, da die CO-Schwingungen vermutlich koppeln. Wir haben außerdem das N-Acetylbenzolsulfanilid, N-Acetylsaccharin, N-Acetylsuccinimid und N-Acetylphthalimid gemessen. Die Zuordnung der  $\omega$ -C=O beim N-Acetylbenzolsulfanilid ist dabei sichergestellt — in Lösung 1710 K, im festen Zustand 1708 K. Beim Acetylsaccharin wird die Zuordnung bereits schwieriger, es zeigt in Lösung (Methylenchlorid) Banden bei 1759 K und 1733 K. Der Vergleich mit Saccharin (das wegen seiner Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösungsmitteln nur im festen Zustand aufgenommen werden konnte) mit einer CO-Frequenz bei 1721 K (Acetylsaccharin im festen Zustand 1726 K und 1751 K) legt es nahe, die Schwingung bei 1751 K der Acetylgruppe zuzuschreiben. Freilich ist auch hier wie beim N-Acetyloxindol Bandenaufspaltung durch Kopplung der beiden CO-Schwingungen möglich; formal kann aber für die Diskussion von Substitutionseinflüssen die obige Zuordnung beibehalten werden. Erwartungsgemäß werden bei den beiden Säureimiden die Verhältnisse noch komplizierter. In der folgenden Tabelle sind die Frequenzen im 6  $\mu$ -Gebiet für Succinimid, Phthalimid sowie die beiden Acetylverbindungen zusammengestellt.

	fest		Lösung			
Succinimid	1700	1773 sh		1726	1751	
Acetylsuccinimid	1710	1755	1800	1729	1760	1806
Phthalimid	1742	1775 sh		1750	1786 sh	
Acetylphthalimid	1742	1764	1797	1751 sh	1721	1810
	1710			1770		

Das Succinimid wurde bereits von *Abramovitch* gemessen<sup>13</sup>, von dessen Werten unsere aus ungeklärten Gründen teilweise abweichen. Die Bandenaufspaltung führt er auf eine Kopplung der beiden CO-Schwingungen zurück.

Wenn auch in der Acetylverbindung die CO-Schwingungen zweifellos koppeln, kann man auch hier, ebenfalls formal, wie betont sei, die höchstfrequente Bande um 1800 K der N-Acetylgruppe zuschreiben. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß offenbar die CO-Frequenz der zuletzt genannten N-Acetylverbindungen um so höher liegt, je acider der Wasserstoff am Stickstoff vor der Acetylierung war. Damit erscheint eine gewisse Parallelität mit den O-Acetylverbindungen gegeben.

Aus dem Gesagten ergibt sich, daß nach Acetylierung einer OH-, NH- oder NH<sub>2</sub>-haltigen Verbindung eine Differenzierung von OH, NH und NH<sub>2</sub> möglich ist und auch nähere Aussagen über die chemische Natur der OH- oder NH-Gruppen gemacht werden können.

<sup>13</sup> *R. A. Abramovitch*, J. Chem. Soc. [London] 1957, 1413.

### Experimenteller Teil

Die Darstellung von N-Acetylphthalimid<sup>14</sup> und N-Acetylsuccinimid<sup>15</sup> erfolgte durch mehrstündiges Kochen der Imide mit überschüssigem Acetanhydrid; N-Acetylsuccinimid wurde durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck (Sdp.<sub>9</sub> 167°), N-Acetylphthalimid durch Umkristallisieren aus absol. Äthanol gereinigt. N-Acetylindol wurde aus Indolmagnesiumjodid durch Einwirkung von Essigester nach *Majima* und *Shigematsu*<sup>16</sup> erhalten. 1- und 2-Acetyldiazol wurden nach *v. Auwers*<sup>12</sup> synthetisiert, N-Acetylpyrrol durch Umsetzung von Pyrrolkalium mit Acetylchlorid nach *Ciamician* und *Dennstedt*<sup>17</sup> erhalten. Auf ähnlichem Weg wurde N-Acetylsaccharin<sup>18</sup> und N-Acetylbenzolsulfanilid<sup>19</sup> dargestellt. Die O-Acetylverbindung des Acetessigesters wurde nach *Claisen* und *Haase*<sup>20</sup> synthetisiert. N-Acetylcarbazol, nach *Böeseken*<sup>21</sup> dargestellt, wurde durch Sublimation im Kugelrohr gereinigt.

Die IR-Aufnahmen wurden mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer 21 mit Kochsalzoptik ausgeführt.

Dem Vorstand des Instituts, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, möchten wir auch an dieser Stelle für das Interesse und die Unterstützung unserer Arbeit bestens danken.

<sup>14</sup> *O. Aschan*, Ber. dtsh. chem. Ges. **19**, 1401 (1886).

<sup>15</sup> *J. Tafel* und *M. Stern*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 2225, Anm. 1 (1900).

<sup>16</sup> *R. Majima* und *T. Shigematsu*, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1450 (1924).

<sup>17</sup> *G. L. Ciamician* und *M. Dennstedt*, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 2353 (1883).

<sup>18</sup> *H. Eckenroth* und *G. Koerppen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1050 (1896).

<sup>19</sup> *H. L. Wheeler*, *T. E. Smith*, und *C. H. Warren*, Amer. Chem. J. **19**, 760 (1897).

<sup>20</sup> *L. Claisen* und *E. Haase*, Ber. dtsh. chem. Ges. **33**, 1244 (1900).

<sup>21</sup> *M. J. Böeseken*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **31**, 364 (1912).