

IR-spektroskopische Strukturbestimmung von o-Chinolen

Von

J. Derkosch und W. Kaltenecker

Aus dem II. Chemischen Institut der Universität Wien

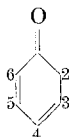
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 15. September 1959)

Es wird IR-spektroskopisch die Stellung der Methylgruppen in zwei ortho-Chinolen bewiesen und weiters Überlegungen bezüglich der Lage des Umlagerungsgleichgewichtes bei der Verseifung von Chinolazetaten dargelegt.

Im Verlaufe unserer spektrochemischen Untersuchungen über Chinolazetate und verwandte Verbindungen¹ beschäftigten wir uns auch eingehend mit den Spektren der o-Chinole. Über die Schlüsse, die wir aus den UV-Spektren dieser Verbindungen ziehen konnten, haben wir bereits vor einiger Zeit berichtet¹. Die IR-Spektren der o-Chinole waren aus zwei Gründen von besonderem Interesse. Erstens versprachen sie zahlreiche Informationen über die Struktur dieser Verbindungen und zweitens war bei Kenntnis der charakteristischen Banden eine analytische Anwendung dieser angezeigt, da derzeit keine Methode außer der IR-spektroskopischen bekannt ist, um in Gemischen, speziell mit Chinolazetaten, o-Chinole nachzuweisen.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnten wir nun die Beobachtung machen, daß die bislang als 2,4,6-Trimethyl-o-chinol bzw. als 2,3,5-Trimethyl-o-chinol bezeichneten Verbindungen identisch sind. In völlig analoger Weise erwiesen sich die als 2,6- bzw. 2,3-Dimethylchinol (bezüglich der Bezifferung sei auf das untenstehende Schema verwiesen) bezeichneten Verbindungen (I) als ebenfalls identisch.



¹ J. Derkosch und W. Kaltenecker, Mh. Chem. **88**, 778 (1957).

Dieser Sachverhalt führte in der weiteren Folge zu einer weitgehenden chemischen Klärung der Struktur und einiger Reaktionen der o-Chinole, worüber vor kurzem berichtet wurde². Unabhängig von diesen chemischen Befunden war bereits der Nachweis der Stellung der Methylgruppen auf spektroskopischem Weg gelungen und damit auch die Entscheidung zwischen den jeweils paarweise zur Diskussion stehenden Strukturen ermöglicht worden.

Für den Nachweis von o-Chinolen, insbesondere in Gemischen — wie sie bei den zahlreichen Darstellungsversuchen anfielen — erwies sich die ν -OH-Bande der intramolekular assoziierten OH-Gruppe als am besten geeignet. Das Vorliegen einer intramolekularen Assoziation ergab sich dabei eindeutig aus Bandenlage und Bandenform und in Übereinstimmung mit den UV-Befunden¹. Die OH-Bande tritt als scharfe, der Lage nach konzentrationsunabhängige Bande um 3500 cm^{-1} auf. Sie reicht zu einer eindeutigen Differenzierung von o-Chinolen neben Chinolazetaten bzw. dimeren Chinolazetaten aus. Die Doppelbindungsfrequenzen der Chinole und entsprechenden Chinolazetate unterscheiden sich erwartungsgemäß nur wenig voneinander. So zeigen auch die o-Chinole, ebenso wie die Chinolazetate, eine C=O-Frequenz bei 1670 und zwei C=C-Frequenzen bei ca. 1650 bzw. 1575 cm^{-1} . In Summe stellen alle bisher genannten Frequenzen, besonders in Verbindung mit dem UV-Spektrum, einen sicheren Nachweis einer Substanz als o-Chinol dar.

Wie uns bereits aus dem Studium der IR-Spektren der Chinolazetate bekannt war³, können die γ -Schwingungen der olefinischen H-Atome der Chinolazetate der Frequenzlage nach als charakteristisch für den Substitutionstyp des betreffenden Cyclohexadienons angesehen werden. Dabei konnten als Vergleichssubstanzen für eine Entscheidung zwischen 2,3- bzw. 2,6-Disubstitution bei gesichertem Substitutionstyp 2,3-Dimethyl-o-chinolazetat (II), 2,3-Dimethyl-2-dichlormethyl-cyclohexadien-(3,5)-on-(1) (III), 2,6-Dimethyl-o-chinolazetat (IV), 2-Methyl-6-tert. butyl-o-chinolazetat (V), 2,6-Diäthyl-o-chinolazetat (VI), 6-Methyl-o-chinondiazetat (VII) und 6-tert. Butyl-o-chinondiazetat (VIII) herangezogen werden. Wie aus der Abb. 1 ersichtlich, zeigen die 2,3 Verbindungen im $13\ \mu$ -Gebiet mit dem oben erwähnten Dimethylchinol I gute Übereinstimmung, dieses jedoch keine Übereinstimmung mit den 2,6-Verbindungen. Insbesondere tritt die stärkste Bande des Chinols (I) in diesem Gebiet, die mit größter Wahrscheinlichkeit einer γ -Frequenz zukommt (bei 805 cm^{-1}), in ähnlicher Lage und Intensität auch bei den 2,3-Verbindungen, nicht aber bei den 2,6-Verbindungen auf. In analoger Weise ergibt sich aus Abb. 1, daß

² H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer und F. Wessely, *Mh. Chem.* **90**, 609 (1959).

³ J. Derkosch und W. Kaltenecker, *Mh. Chem.* **90**, 877 (1959).

die γ -Frequenzen des Trimethylchinols (IX) mit jenen des 2,3,5-Trimethyl-o-chinolazetates (X), nicht aber mit denen von 2,4,6-Trimethyl-o-chinolazetat (XI) oder 4,6-Dimethyl-o-chinondiazetat (XII) übereinstimmen.

Besonders für das Trimethylchinol war aber ein weiterer Strukturbeweis wünschenswert, da für diese Verbindung nur wenige Vergleichs-substanzen zur Verfügung standen.

Die C=C-Valenzschwingung um 1575 cm^{-1} erwies sich in ihrer Intensität stark strukturabhängig. Die semiquantitative Bestimmung des Extinktionskoeffizienten dieser Schwingung (aus der Maximalextinktion unter Vernachlässigung der Bandenform und Spaltfunktion⁴) ergab für alle 2,6-substituierten Verbindungen (auch wenn sie in 4-Stellung noch

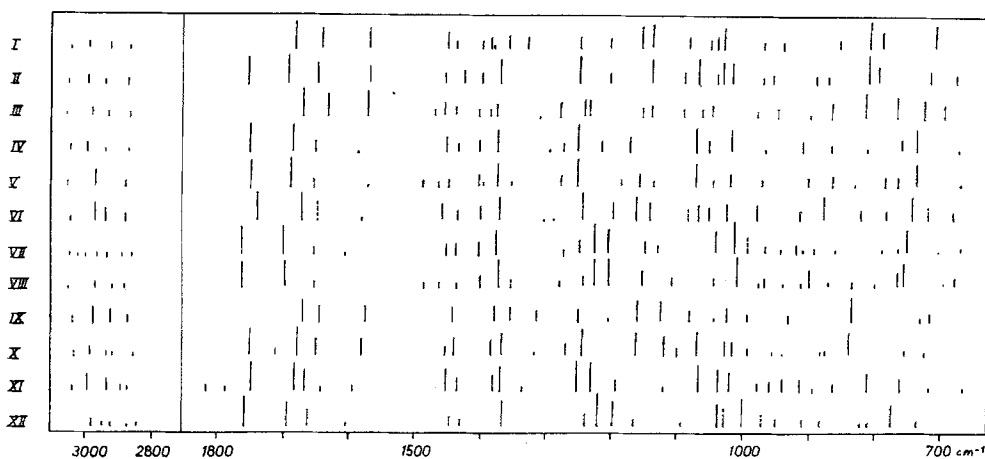


Abb. 1. IR-Spektren von o-Chinolacetaten, o-Chinolen und anderen Derivaten des Cyclohexadienons. Die gebrochenen Linien deuten Reflexionen an.

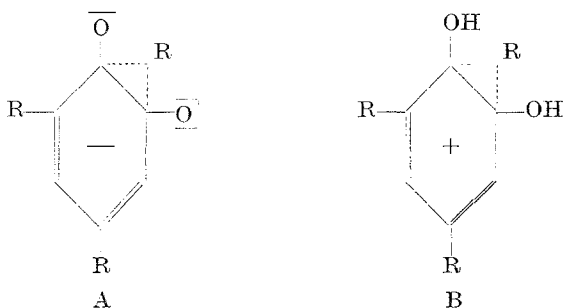
einen Substituenten trugen) Werte um 1 (schwankend zwischen 0,5 und 1,3), für alle 2,3-substituierten Verbindungen (auch wenn sie in 5-Stellung noch einen Substituenten trugen) Werte um 10 (zwischen 5,6 und 14,3). Die beiden Chinole ergeben dabei Extinktionskoeffizienten von 5,6 für das Dimethylchinol und 11,8 für die Trimethylverbindung. Dieses Ergebnis steht in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Befunden aus dem $13\ \mu$ -Gebiet, wodurch die Struktur des Dimethylchinols (I) als 2,3-Dimethyl-o-chinol und die des Trimethylchinols IX als 2,3,5-Trimethyl-o-chinol sichergestellt ist.

Mit diesem Befund stand fest, daß bei der alkalischen Verseifung des 2,6-Dimethyl- bzw. 2,4,6-Trimethyl-o-chinolazetats eine Wanderung der Methylgruppen eingetreten war. Es war daher von Interesse, ob bei der

⁴ Diese Näherung schien für Vergleichszwecke zulässig, da es sich um Extinktionsbestimmungen chemisch ähnlicher Stoffe bei gleichen Aufnahmebedingungen der Spektren handelt.

Reduktion der Chinole zu den entsprechenden Phenolen wieder eine Rückumlagerung zum ursprünglichen Substitutionstypus eintritt. Die IR-spektroskopische Untersuchung der Reduktionsprodukte von 2,3,5-Trimethyl-o-chinol ergibt, daß das dabei erhaltene Iso-pseudocumenol keine nachweisbaren Mengen an Mesitol enthält, eine Rückumlagerung demnach nicht eintritt. Die daraus zu ziehenden Schlüsse werden weiter unten angeführt. Dabei darf aus der hohen angewandten Konzentration des rohen Reduktionsproduktes eine Nachweisgrenze von ca. 0,1—0,01% Mesitol neben Iso-pseudocumenol angenommen werden, da sich für das Mesitol im Gebiet der γ -Schwingungen ideale Schlüsselbanden gegenüber dem Iso-pseudocumenol finden lassen: Mesitol zeigt in CS_2 -Lösung bei 722 und 762 cm^{-1} starke Banden, während Iso-pseudocumenol an diesen Stellen Bandenminima zeigt.

Um weitere Aussagen über die Lage des Gleichgewichtes der oben erwähnten Umlagerungsreaktion bei der alkalischen Verseifung der Chinolazetate machen zu können, haben wir das Rohprodukt der Verseifung im Falle des 2,4,6-Trimethyl-o-chinolazetats untersucht. Es läßt neben 2,3,5-Trimethyl-o-chinol im IR-Spektrum noch erhebliche Mengen an unverändertem Chinolazetat erkennen, d. h. daß die Verseifung relativ langsam abläuft. Daneben waren aber keine noch so schwachen Banden eines anderen Phenols oder Chinols nachzuweisen. Mit diesem Befund ist jedoch noch nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, daß intermediär gebildetes 2,4,6-Trimethylchinol sehr rasch unter Ringaufsprengung⁵ weiterreagiert. Nachdem aber 2,4,6-Trimethylchinolazetat und 2,3,5-Trimethylchinol bei energischer Alkalieinwirkung Produkte saurer Natur mit identischen IR-Spektren ergaben, darf geschlossen werden, daß das Gleichgewicht der Umlagerung des primär entstandenen Chinol-anions A soweit auf Seite der 2,3,5-Trimethylverbindung liegt, daß auch eine gegenüber dem 2,3,5-Trimethylchinol stark erhöhte Ringaufsprengungsgeschwindigkeit des hypothetischen 2,4,6-Trimethylchinols unter Alkalieinwirkung



⁵ A. Siegel, F. Wessely, P. Stockhammer, F. Antony und P. Klezl, *Tetrahedron* **4**, 49 (1958).

zu keiner nennenswerten Menge entsprechend konfigurierter Säuren führt. Es liegt also nicht nur das Gleichgewicht des primär bei der Reduktion entstehenden Chinol-kations B, sondern auch das des primären Verseifungsproduktes A weitgehend auf Seite der 2,3,5-Konfiguration. Eine Erklärung für diese Lage des Gleichgewichtes können wir zur Zeit nicht geben.

Dem Vorstand des Institutes, Herrn Prof. Dr. *F. Wessely*, danken wir bestens für das fördernde und große Interesse, das er unserer Arbeit stets entgegenbrachte, den Herren Dr. *A. Siegel*, Dr. *P. Stockhammer*, Dr. *H. Budzikiewicz* und *G. Schmidt* für die Überlassung der Substanzen.