

Spektroskopische Studien an Chinoxalonen

Von

J. Derkosh

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 31. August 1961)

IR-spektroskopisch wird bewiesen, daß dem 2-(4'-Methoxybenzyl)-chinoxal-3-on die Amidstruktur und nicht jene eines 2-Hydroxy-chinoxalinderivates zukommt. Der Vergleich der UV-Spektren beweist die gleichartige Struktur bei N-Alkylderivaten bzw. anders kernsubstituierten Derivaten des Chinoxalons.

Bei der Darstellung verschiedener Derivate des Chinoxalons (I) durch *Pailer* und *Pruckmayr*¹ ergab sich die Frage, ob diese in ihrer Lactamform (I) oder als Abkömmlinge des Hydroxychinoxalins (II) vorlägen. Ebenso war die Frage zu klären, ob Alkylderivate als N-Alkylderivate der Lactamform oder als O-Alkylderivate der Lactimform zu formulieren wären.

Im Verlaufe der synthetischen Arbeiten wurde wohl bewiesen, daß bei Alkylierung des Chinoxalons (I) die gleiche Verbindung gebildet wird, wie sie bei einer analogen Synthese aus einem entsprechend alkylierten Diamin (III) erhalten wird. Jedoch sollten auch davon unabhängige Beweise die Richtigkeit der Chinoxalonstruktur I gegenüber der Lactimstruktur II erhärten.

Schon *Specker* und *Gawrosch*² hatten an α -Pyridonen die Lactamstruktur und den Ausschluß der Lactimstruktur bewiesen. *Mason*³ untersuchte unter anderen Verbindungen auch das Chinoxalon und gab für dieses IR-Banden bei 3384 und 1673 cm^{-1} (in Lösung) bzw. 3258 und 1642 cm^{-1} (im festen Zustand) für die ν -N—H-respektive die ω -C=O-Schwingung an. Diese Werte bewiesen das Vorliegen einer Lactamstruktur auch im Falle des Chinoxalons. Auch die Verschiebungseffekte

¹ *M. Pailer* und *G. Pruckmayr*, unveröffentlicht. Vgl. auch Dissertation *G. Pruckmayr*, Univ. Wien 1960.

² *H. Specker* und *H. Gawrosch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1338 (1942).

³ *S. F. Mason*, J. Chem. Soc. [London] **1957**, 4874.

beim Wechsel des Aggregatzustandes liegen dabei durchaus erwartungsgemäß⁴.

Alle diese Befunde legten es nahe, für die Chinoxalonderivate eine Struktur gemäß dem Formelbild I anzunehmen. Zweifel daran ergaben sich dadurch, daß geringfügige Änderungen der Substitution am Benzolring des Chinoxalons selbst, z. B. Einführung von Methoxygruppen, zu auffallenden Änderungen des Schmelzpunktes und der Fluoreszenzintensität führten. Parallel damit zeigten die IR-Spektren dieser Substanzen im festen Zustand — Lösungsspektren waren wegen Schwerlöslichkeit kaum zugänglich — geringe, aber doch deutlich merkbare Änderungen an einer breiten Bande um 3000 cm^{-1} , von der a priori nicht zu entscheiden war, ob sie von einer N—H- oder einer O—H-Streckschwingung herrührt. Eine Entscheidung durch Aufnahme von Lösungsspektren, die eine eindeutige Unterscheidung von N—H- und O—H-Schwingungen ermöglichen würden, war zunächst wegen der Schwerlöslichkeit, bzw. zu geringen Bandenintensität nicht möglich. Weiters erwies sich die starke Bande bei $1650\text{—}1670\text{ cm}^{-1}$, die in allen hier untersuchten Chinoxalonderivaten im festen Zustand beobachtet wird, als wenig verschoben in den Lösungsspektren, soweit solche zugänglich waren; wegen der erheblich größeren Intensität dieser Bande waren Lösungsspektren in diesem Gebiet wenigstens fallweise zugänglich.

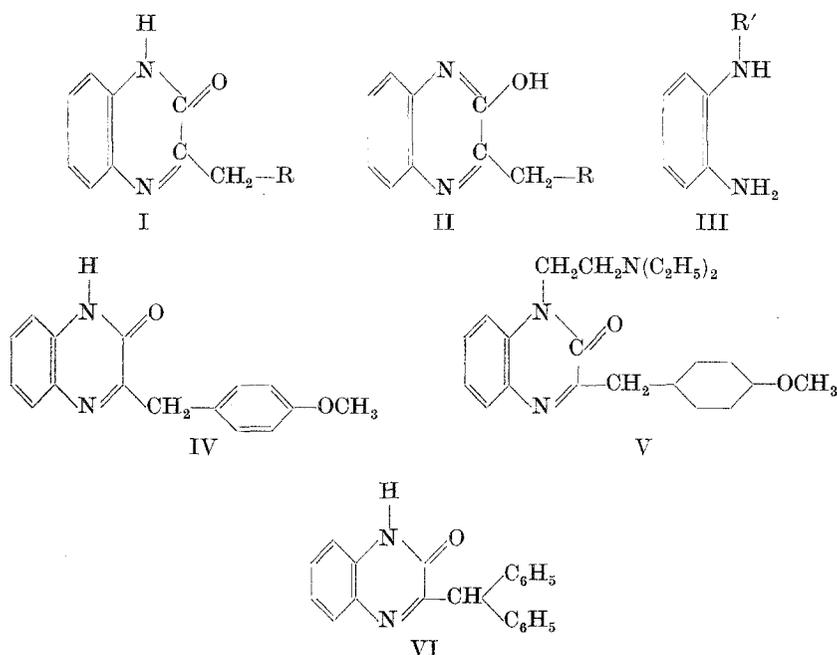
Der spektroskopische Beweis, daß auch bei allen hier vorliegenden Verbindungen, deren Synthese und Eigenschaften ausführlich von *Pruckmayr* untersucht wurden¹, die Lactamform I vorliegt, gelang über das IR-Spektrum des 2-(4'-Methoxybenzyl)-chinoxal-3-ons (IV) und durch Vergleich der UV-Spektren der hier untersuchten Chinoxalone. Die genannte Verbindung erwies sich als die leichtest lösliche Verbindung aller vorliegenden. Immerhin war sie noch so schwer löslich, daß erst bei 30 mm Schichtdicke brauchbare Spektren der Verbindung (in CCl_4) zu erhalten waren.

Der Einfachheit halber seien hier nur 3 Verbindungen aus der Fülle der untersuchten herausgegriffen. Sie sind als charakteristisch anzusehen, die übrigen bringen demgegenüber keine Erweiterung der Beweise.

In der Tabelle 1 sind die IR-Spektren dieser drei Verbindungen, deren richtige Strukturen, die vorweggenommen seien, durch die Formeln IV—VI wiederzugeben sind, aufgenommen als KBr-Preßlinge, angeführt. Während die Verbindungen IV und VI eine breite, den C—H-Streckschwingungen überlagerte Bandengruppe mit hervorzuhobenden Maxima bei 3150 , 2770 und 2710 cm^{-1} zeigen, fehlt diese in der Alkylverbindung V völlig. Besonders der Bandenast unterhalb 2800 cm^{-1} erinnert etwas an eine Bandengruppe, wie sie im IR-Spektrum von Hydroxyfurochinolinen

⁴ *L. J. Bellamy*, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Steinkopff-Verlag, Darmstadt 1955.

beobachtet wurde⁵; sie wurde versuchsweise Schwingungen unter Beteiligung der NH-Gruppe zugeschrieben, jedoch werden dort bei Alkylierung O-Alkylverbindungen erhalten und die mit der Amidform verbundene CO-Schwingung bei ca. 1650 cm^{-1} verschwindet dabei. Wohl zeigen die Verbindungen IV und VI auch eine starke Bande um 1660 cm^{-1} , jedoch bleibt diese bei Alkylierung bestehen. Weiters ist zu erwähnen,



daß auch stark assoziierende stickstoffhaltige Heteroaromaten wie Pyrazol oder Indazol im festen Zustand solche breiten, schwach strukturierten Banden um 3000 cm^{-1} zeigen⁶; sie müssen essentiell mit der NH-Valenzschwingung zusammenhängen, da sie in sehr verdünnten Lösungen weitgehend zugunsten der Schwingung der freien NH-Gruppe (bei ca. 3400 cm^{-1}) verschwinden und bei Deuterierung verschoben werden. Die Frage nach der Zuordnung der einzelnen Submaxima ist dabei nur schwer zu beantworten. Dies ist im vorliegenden Zusammenhang auch weitgehend belanglos, da nur zur Diskussion zu stellen ist, ob eine breite, schwach strukturierte Bande um 3000 cm^{-1} von einer assoziierten NH-Gruppe herrühren kann, eine Frage, die also zu bejahen ist. In Lösung zeigt die Verbindung IV an Stelle der erwähnten Bandengruppe eine scharfe Bande

⁵ H. Tuppy und F. Böhm, *Mh. Chem.* **87**, 720 (1956).

⁶ D. M. V. Anderson, J. L. Duncan und F. J. C. Rossotti, *J. Chem. Soc. [London]* **1961**, 140. Vgl. auch Dissertation E. Parthé, Univ. Wien 1961.

bei 3375 cm^{-1} . Sie wird bei Deuterierung der Verbindung nach 2510 cm^{-1} verschoben und tritt bei Rücktausch mit H_2O wieder an der ursprünglichen Stelle auf. Die Aufnahme der deuterierten Substanz gelang nach einer Methode, wie sie von Hoyer⁷ beschrieben wurde. Arbeitet man genügend rasch und vorsichtig, so kann man vom D_2O abtrennen und dadurch auch in NaCl -Küvetten arbeiten. Die bisherigen Befunde machen

die Annahme einer NH-Bindung und damit die der Lactamform zwingend. Die folgenden Befunde passen sich dieser Forderung bestens an.

Die stärkste Bande im Spektrum der Verbindung IV wird im festen Zustand bei 1666 cm^{-1} beobachtet. Sie wird in Lösung entgegen der Erwartung⁴ nicht verschoben. Im Spektrum der deuterierten Substanz tritt eine Schulter auf der langwelligen Flanke der Bande auf. Die dadurch ange deutete Aufspaltung der Bande kann durch die Annahme einer unvollständigen Deuterierung gedeutet werden, von der man infolge der erheblich geringeren Bandenintensitäten im NH- bzw. ND-Valenz-

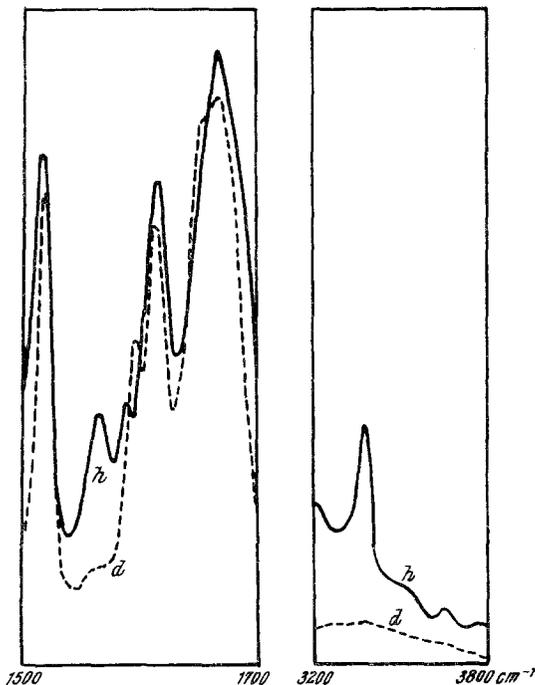


Abb. 1. IR-Spektrum von 2-(4'-Methoxy-benzyl)-chinoxalin-3-on (IV) und einer deuterierten Verbindung in CH_2Cl_2 -Lösung

gebiet nichts merkt. Wie aus Tabelle 1 zu erkennen, zeigt V eine sehr starke Bande bei 1663 cm^{-1} , VI eine solche bei 1668 cm^{-1} . Diese starken Banden müssen als $\omega\text{-C=O}$ -Schwingungen gedeutet werden. Es war auch an eine Zuordnung als $\omega\text{-N=C-C=N}$ gedacht worden; diese ist im Chinoxalin selbst bei 1575 cm^{-1} mit mittlerer Intensität anzunehmen [Chinoxalin zeigt in Lösung Banden bei 1510 (s) , 1575 (m) , 1610 (w) und 1625 (w)] und eine solche Verschiebung und Intensitätssteigerung wäre nicht erklärbar. Eine Zuordnung der $\omega\text{-N=C-C=N}$ -Schwingung ist im Chinoxalin natürlich akademisch; aber selbst wenn man die Bande bei 1625 cm^{-1} heran-

⁷ H. Hoyer, Mh. Chem. **90**, 357 (1959).

zieht, bleibt eine beträchtliche Verschiebung (nämlich um ca. 40 cm^{-1}) und eine sehr beachtliche Intensitätssteigerung (um den Faktor 50—100)

Tabelle 1. IR-Spektren von Chinoxalonen im festen Zustand (KBr-Preßlinge)

IV	V	VI	IV	V	VI
3150 <i>w</i>		3160 <i>w</i>	1268 <i>sh</i>	1267 <i>sh</i>	1278 <i>w</i>
3090 <i>sh</i>	3050 <i>w</i>	3080 <i>sh</i>	1247 <i>s</i>	1243 <i>s</i>	
		3055 <i>w</i>	1207 <i>m</i>	1202 <i>s</i>	
3000 <i>w</i>	2980 <i>s</i>	3020 <i>w</i>	1194 <i>w</i>		1192 <i>w</i>
2960 <i>w</i>	2940 <i>w</i>	2960 <i>w</i>	1175 <i>s</i>	1183 <i>s</i>	
2900 <i>w</i>	2880 <i>w</i>	2880 <i>w</i>		1177 <i>sh</i>	
2840 <i>m</i>	2840 <i>m</i>	2825 <i>m</i>		1160 <i>w</i>	
2770 <i>sh</i>		2770 <i>w</i>	1153 <i>w</i>	1153 <i>w</i>	1149 <i>m</i>
2720 <i>sh</i>		2710 <i>w</i>	1133 <i>m</i>	1123 <i>sh</i>	1134 <i>m</i>
2320 <i>w</i>		2340 <i>w</i>	1113 <i>sh</i>	1110 <i>m</i>	1105 <i>s</i>
2060 <i>w</i>	2060 <i>w</i>		1098 <i>m</i>	1082 <i>m</i>	
	1945 <i>w</i>	1969 <i>w</i>		1069 <i>m</i>	1079 <i>m</i>
	1910 <i>w</i>	1926 <i>w</i>	1037 <i>s</i>	1033 <i>s</i>	1028 <i>m</i>
		1888 <i>w</i>		1009 <i>w</i>	1002 <i>m</i>
	1820 <i>w</i>	1831 <i>sh</i>		984 <i>w</i>	980 <i>w</i>
		1803 <i>w</i>			970 <i>w</i>
1666 <i>vs</i>	1663 <i>vs</i>	1668 <i>vs</i>	949 <i>sh</i>	950 <i>w</i>	948 <i>sh</i>
1611 <i>m</i>	1606 <i>s</i>	1613 <i>m</i>			945 <i>s</i>
1585 <i>w</i>	1596 <i>sh</i>	1599 <i>m</i>	939 <i>w</i>		930 <i>w</i>
		1596 <i>sh</i>			915 <i>s</i>
1562 <i>sh</i>	1565 <i>w</i>				902 <i>sh</i>
1556 <i>m</i>		1561 <i>s</i>	894 <i>m</i>		
1545 <i>sh</i>			860 <i>sh</i>	864 <i>w</i>	
		1503 <i>sh</i>	836 <i>sh</i>	850 <i>w</i>	871 <i>m</i>
1510 <i>s</i>	1514 <i>s</i>	1497 <i>s</i>		838 <i>sh</i>	835 <i>w</i>
1485 <i>m</i>	1489 <i>w</i>	1486 <i>m</i>	820 <i>s</i>	824 <i>s</i>	
1462 <i>w</i>	1470 <i>s</i>		802 <i>m</i>	805 <i>m</i>	
	1465 <i>sh</i>				799 <i>w</i>
1446 <i>sh</i>	1453 <i>w</i>	1451 <i>s</i>		779 <i>sh</i>	
	1445 <i>w</i>		759 <i>s</i>	764 <i>s</i>	775 <i>s</i>
1433 <i>m</i>	1421 <i>w</i>	1436 <i>s</i>	749 <i>s</i>	756 <i>m</i>	
	1385 <i>m</i>				758 <i>vs</i>
	1372 <i>m</i>				749 <i>s</i>
	1366 <i>sh</i>		728 <i>s</i>	728 <i>m</i>	726 <i>s</i>
1346 <i>w</i>	1336 <i>sh</i>	1345 <i>m</i>	723 <i>sh</i>		
1321 <i>sh</i>	1317 <i>sh</i>		714 <i>sh</i>	706 <i>m</i>	700 <i>vs</i>
1300 <i>s</i>	1304 <i>m</i>	1298 <i>sh</i>	685 <i>m</i>		657 <i>w</i>
		1288 <i>m</i>			

bestehen und damit ist auch die Zuordnung der starken Bande bei ca. 1660 cm^{-1} nur als $\omega\text{-C}=\text{O}$ -Schwingung möglich.

Die beiden starken Banden in Verbindung IV bei 1611 und 1510 cm^{-1} werden in Lösung geringfügig verschoben und sind in der deuterierten

Verbindung in Lage und Intensität unverändert; sie sind demnach zweifelsfrei den C=C-Ringschwingungen der aromatischen Kerne zuzuschreiben. Die mittelstarke Absorption bei 1556 cm^{-1} (in Lösung 1565 cm^{-1}) der Verbindung IV verschwindet bei Deuterierung vollständig.

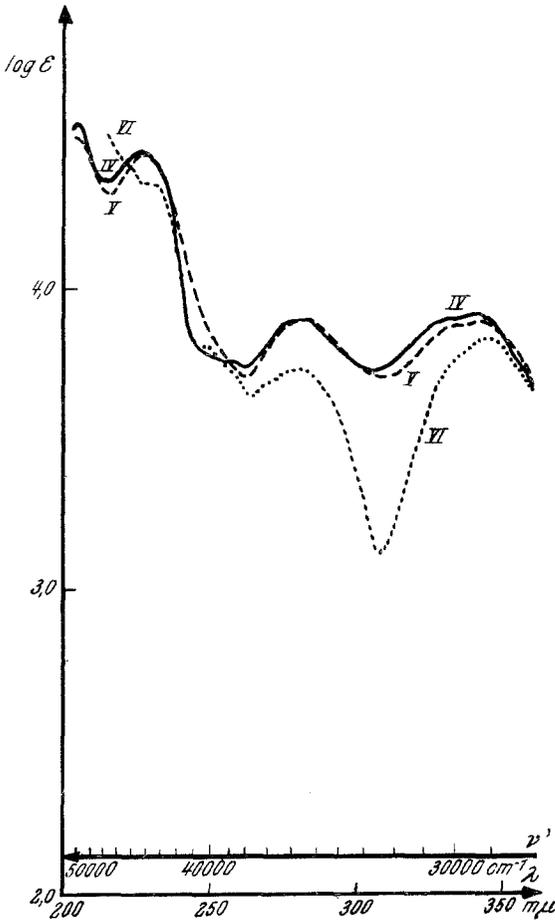


Abb. 2. UV-Spektren von Chinoxalonen (in Alkohol)

Wohin sie verschoben wird, war nicht klärbar, da als Lösungsmittel nur Methylenchlorid in Frage kam und dieses in der erforderlichen Schichtdicke von 1 mm unterhalb 1500 cm^{-1} nur mehr in engen Bereichen genügend durchlässig ist. Beim Rücktausch mit H_2O tritt die Bande wieder auf. Sie fehlt in der Alkylverbindung V und kann in Verbindung VI bei 1561 cm^{-1} beobachtet werden. Sie ist mit größter Wahrscheinlichkeit der Amid-II-Bande zuzuordnen. Diese Annahme steht mit der Struktur der Chinoxalone in erwarteter Übereinstimmung. Die relativ schwache Bande um 1590 cm^{-1} , die durch Deuterierung nur wenig verschoben wird, ist am besten als C=N-Schwingung des Chinoxalonringes zu deuten. Plausiblerweise liegt sie etwas höherfrequent als die entsprechende Schwingung im Chinoxalin selbst, die Intensität bleibt etwa gleich.

Mit diesen Zuordnungen ist für die Chinoxalone eindeutig die Lactamstruktur gemäß Formel I bewiesen.

Von den übrigen Banden, welche für die Klärung des Problems keinerlei Bedeutung besitzen, seien kurz folgende hervorgehoben: Die beiden Methoxylverbindungen IV und V zeigen die erwartete starke C—O—C-Schwingung bei 1247 , bzw. 1243 cm^{-1} sowie die charakteristische γ -Fre-

quenz des 1,4-disubstituierten Benzolringes bei 820 bzw. 824 cm^{-1} . Alle drei Verbindungen (IV—VI) zeigen mindest eine starke Bande um 750—760 cm^{-1} , wie sie für 1,2-disubstituierte Benzolringe charakteristisch ist. Schließlich läßt Verbindung VI die für Monosubstitution beweisenden Banden bei 750—775 und 700 cm^{-1} erkennen.

Ein weiterer Beweis, daß auch den übrigen hier untersuchten Chinoxalonen die Lactamstruktur zuzuschreiben ist und insbesondere die Alkylierung keine Änderung der Molekülstruktur bedingt, gelingt durch Vergleich der UV-Spektren. Es war nämlich von vorneherein nicht sicher ausschließbar gewesen, daß eine Alkylierung der Lactimform (II) zum N-Alkylderivat der Lactamform (I) führt. Abb. 2 gibt die UV-Spektren der repräsentativen Verbindungen IV—VI wieder. Daraus ist zu entnehmen, daß die Verbindungen IV und V praktisch identische Spektren liefern. Damit müssen aber IV und V das gleiche chromophore System besitzen, was weiters bedeutet, daß die Molekülstruktur bei Alkylierung erhalten bleibt. Da durch das IR-Spektrum vor allem für die Verbindung IV die Lactamstruktur bewiesen wurde, muß auch der Alkylverbindung V die Lactamstruktur zukommen, es muß sich demnach um eine N-Alkylverbindung handeln. Wie gering der Einfluß des Restes R in Chinoxalonen des Typus I auf das UV-Spektrum ist, zeigt jenes der Verbindung VI. Das gegenüber den Verbindungen IV und V nur unwesentlich veränderte Spektrum ist nur unter der Annahme einer Lactamstruktur auch für Verbindung VI deutbar. In der Tat zeigen alle hier untersuchten Verbindungen im Habitus gleiche UV-Spektren — selbst in jenen Fällen, bei denen die eingangs erwähnten Bedenken bezüglich der Struktur auftraten. Damit muß aber allen Chinoxalonen die Lactamstruktur zugeschrieben werden.

Die IR-Spektren wurden an einem IR-Spektrometer* Perkin-Elmer, Modell 21, die UV-Spektren an einem Beckman-Spektrometer, Modell DK 2 ($d = 1 \text{ cm}$, $c \sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ Mol/l}$ in Alkohol) erhalten.

* Die Beschaffung des IR-Spektrometers wurde dankenswerterweise durch die Rockefeller Foundation, New York, ermöglicht.