

Die IR-spektroskopische Bestimmung der Struktur von Acetylbenzalhydantoinen

Von

J. Derkosch

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

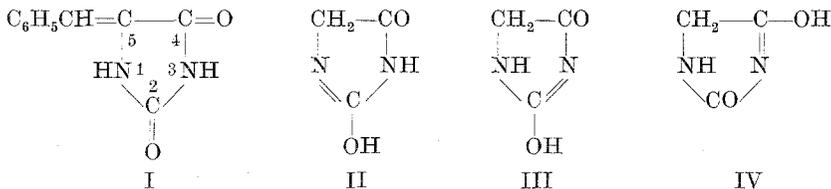
Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Januar 1961)

Es wird IR-spektroskopisch bewiesen, daß bei der Acetylierung von 5-Benzalhydantoinen die Acetylgruppe in Stellung 3 des Hydantoinringes eintritt.

Bei der Darstellung von 5-Benzalhydantoinen (I) wurde von *Billek*¹ eine Substanz mit einer außerordentlich leicht abspaltbaren Acetylgruppe erhalten, deren Stellung auf chemischem Wege nicht sicher zu eruieren war. Es sollte daher versucht werden, diese Frage auf IR-spektroskopischem Wege zu klären.

Prinzipiell wären fünf Möglichkeiten der Acetylierung denkbar, nämlich 2 N-Acetylverbindungen — mit der Acetylgruppe entweder am N-Atom 1 oder 3 — bzw. 3 O-Acetylverbindungen, die sich von den



denkbaren Enolformen II—IV des Hydantoins ableiten. Nach UV-spektroskopischen Untersuchungen von *Schauenstein* und *Perko*² ist eine Enolisierung des Hydantoins am wahrscheinlichsten zwischen N-Atom 3 und C-Atom 4, demnach die Bildung eines 4-O-Acetylhydan-

¹ *G. Billek*, Mh. Chem., **92**, 352 (1961).

² *E. Schauenstein* und *G. M. Perko*, Z. Elektrochem. **58**, 883 (1954).

toins am ehesten anzunehmen. Es war also primär die Entscheidung zwischen N- bzw. O-Acetyl-benzalhydantoin zu treffen und weiters dann die Stellung der eingetretenen Acetylgruppe zu bestimmen. Beide Fragen ließen sich in der vorliegenden Arbeit IR-spektroskopisch lösen.

In der Tab. 1 sind die IR-Spektren verschiedener Benzalhydantoine im Bereich der C=O- und C=C-Valenzschwingungen zusammengestellt. Zum Vergleich sind die entsprechenden Banden des Hydantoin sowie dreier Methylhydantoine (Verbindungen 1—4) angeführt. Die Werte sind der Spektrensammlung von *Randall, Fowler, Fuson* und *Dangl*³ entnommen. Da es sich bei diesen der Literatur entnommenen Spektren um Nujol-aufnahmen handelt, die neu vermessenen Verbindungen 5—12 aber als KBr-Preßlinge untersucht wurden, erscheint ein Vergleich der Spektren unbeeinflusst durch die Aufnahmebedingungen statthaft. Lösungsspektren waren wegen der äußerst geringen Löslichkeit der Benzalhydantoine in den üblichen Mitteln der IR-Spektroskopie kaum zugänglich.

Tabelle 1. C=C- und C=O-Valenzschwingungen von Hydantoin und seinen Derivaten

Verbindung	Nr.	C=C	II-C=O	IV-C=O	O— Acetyl	N—
Hydantoin	1		1698	1776		
1-Methylhydantoin	2		1712	1761		
3-Methylhydantoin	3		1706	1748		
5-Methylhydantoin	4		1695	1730		
1-Acetylhydantoin	5		1704	1728		1728
5-Benzalhydantoin	6	1661	1713	1768		
5-Benzal-x-acetylhydantoin	7	1661	1713	1750		1800
5-Benzal-3-methylhydantoin	8	1660	1712	1765 und 1776		
5-(4'-Hydroxybenzal)-hydantoin	9	1659	1712	1753		
5-(4'-Acetoxybenzal)-x-acetylhydantoin	10	1657	1712	1757	1747	1796
5-(4'-Methoxybenzal)-hydantoin	11	1654	1712	1753		
5-(4'-Methoxybenzal)-x-acetylhydantoin	12	1664	1712	1742		1778

Alle untersuchten Hydantoine zeigen erwartungsgemäß zwei Carbonylbanden^{3, 4}, eine zwischen 1690 und 1715 cm^{-1} , die andere zwischen 1720 und 1790 cm^{-1} . Da in 2-Thiohydantoinen^{3, 4, 5} die höherfrequente Carbonylschwingung erhalten bleibt, wird allgemein die tieferfrequente Carbonylschwingung in Hydantoinen der C=O-Gruppe in Stellung 2 zugeschrieben. In welchem engeren Bereich die beiden C=O-Valenzschwingungen bei allen angeführten Hydantoinen fallen, ist besonders eindrucks-

³ H. M. Randall, R. G. Fowler, N. Fuson und J. R. Dangl, Infrared Determination of Organic Structure (New York 1949).

⁴ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution (Darmstadt 1955).

⁵ A. Epp, Analyt. Chemistry **29**, 1283 (1956).

voll aus Abb. 1 zu ersehen. In dieser sind die Schwingungsfrequenzen der beiden Carbonylgruppen zueinander aufgetragen. Dies spricht für die Richtigkeit der Zuordnung, und damit für die Anwesenheit von zwei Carbonylgruppen im Hydantoinring und gegen die Annahme einer Enolform.

Weiters muß allen untersuchten Benzalhydantoinen (Verbindungen 6—12) die gleiche Struktur des Hydantoinringes zugeschrieben werden, mit anderen Worten, es ist auszuschließen, daß die Hydantoinne in der

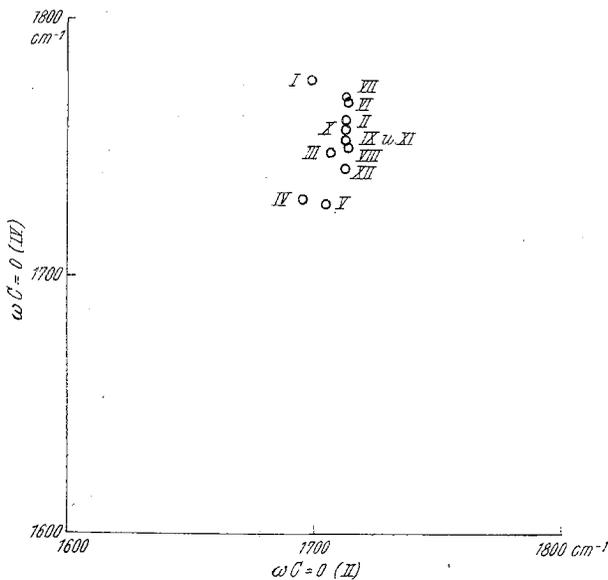


Abb. 1

Amidform vorliegen, die Acetylhydantoinne sich aber von einer Enolform ableiten. Dies folgt aus der Lage der C=C-Streckschwingung der Benzalgruppe innerhalb des engen Bereiches 1654 bis 1664 cm^{-1} bei etwa vergleichbarer Intensität der Banden. Wäre für die Acetylhydantoinne eine Enolform in Erwägung zu ziehen, die für die Hydantoinne nicht in Frage kommt, wie anschließend noch kurz bewiesen werden wird, so wären weit größere Differenzen in der Lage der C=C-Schwingung festzustellen. Im IR-Spektrum der Hydantoinne finden sich keinerlei Hinweise auf eine enolische OH-Gruppe; es muß daher für diese die Amidform angenommen werden.

Ein dritter Beweis für den Ausschluß einer Enolstruktur der Acetylhydantoinne ergibt sich aus der Zahl der CO-Banden. Wie der Tab. 1 zu entnehmen ist, weisen alle Acetylhydantoinne mindest drei CO-Banden auf. Eine Aufspaltung einer Carbonylschwingung in zwei Banden anzu-

nehmen, erscheint wenig plausibel, zumal bei einer Verbindung (7) ein Lösungsspektrum erhalten werden konnte, das sich vom Festkörperspektrum im Gebiet der Doppelbindungsbanden nur unwesentlich unterscheidet. Damit sind aber die drei CO-Banden drei verschiedenen Carboxylgruppen zuzuordnen, eine Enolform der Acetylderivate also auszuschließen!

Es muß demzufolge die Bande zwischen 1780 und 1800 cm^{-1} , die in den Benzalhydantoinen (Verbindungen 7, 10 und 12) beobachtet wird, einer N-Acetylgruppe zugeschrieben werden. Im 1-Acetylhydantoin liegt die ω -COI der N-Acetylgruppe zweifelsfrei bei 1728 cm^{-1} , also erheblich tiefer als in den drei anderen hier untersuchten N-Acetylderivaten. Es ist daher auch IR-spektroskopisch in den drei fraglichen Acetylderivaten die Acetylgruppe nicht in Stellung 1 anzunehmen, ein Befund, der sich mit chemischen Befunden von *Billek*¹ deckt. Es verbleibt somit die Annahme einer N-Acetylgruppe in Stellung 3. Diese Annahme deckt sich mit weiteren chemischen Befunden. Bereits *Pickett* und *McLean*⁶ hatten nachgewiesen, daß der saure Charakter von Hydantoin durch die NH-Gruppe in Stellung 3 bedingt ist. Sie geben für Benzalhydantoin einen pK-Wert von 8,6 an. Die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe ist mit diesem Befund gut erklärlich. Die N-Acetylgruppe in Acetylhydantoinen sollte daher eine CO-Schwingung ergeben, wie sie auch bei anderen „saurer“ acetylierten NH-Verbindungen gefunden wird. Es konnte früher gezeigt werden⁷, daß Acetylverbindungen eine um so höherfrequente CO-Schwingung liefern, je „saurer“ das durch die Acetylgruppe ersetzte H-Atom war; dies gilt sowohl für O- als auch für N-Acetylverbindungen. N-Acetylphthalimid z. B. zeigt eine Bande bei 1797, die der N-Acetylgruppe zuzuschreiben ist.

Damit ist schlüssig bewiesen, daß die Acetylgruppe bei den Acetylhydantoinen (Verbindungen 7, 10 und 12) in Stellung 3 des Hydantoinringes eingetreten sein muß.

Herrn Dr. G. *Billek* danke ich bestens für die Überlassung der Substanzen.

⁶ L. W. *Pickett* und M. *McLean*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 423 (1939).

⁷ J. *Derkosch* und E. *Rieger*, Mh. Chem. **90**, 389 (1959).