

Synthesen von Heterocyclen*

37. Mitt.: Spektroskopische Untersuchungen über Dichlor-acetyl-Derivate

Von

Th. Kappe, R. W. Schmid und E. Ziegler

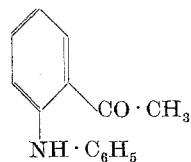
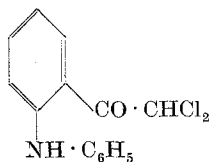
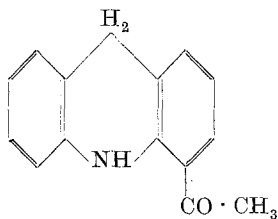
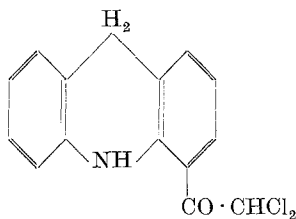
Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität
Graz und dem Organ. physik.-chem. Laboratorium der J. R. Geigy A. G., Basel

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 16. November 1961)

Die IR- und UV-Spektren von 4-Acetyl-acridan und 2-Acetyl-
diphenylamin sowie der entsprechenden Dichloracetyl-derivate
werden beschrieben und die auftretenden Effekte diskutiert.

Im Laufe unserer Arbeiten über „Synthesen von Heterocyclen“ konn-
ten wir u. a. die vier folgenden Verbindungen, deren Herstellung später
einmal mitgeteilt werden soll, erhalten:



* Herrn Prof. Dr. Ing. O. Kratky in Verehrung zum 60. Geburtstag ge-
widmet.

Auf Grund der erstaunlich langwelligen UV-Absorption dieser Verbindungen, die sich aus den gegebenen Formeln nicht ohne weiteres erklärt, wurden diese einer genaueren UV- und IR-spektroskopischen Untersuchung unterworfen.

Tabelle 1

N—H-Schwingungsbanden

I	II	III	IV	Zustand
3,05 μ	3,09 μ	3,04 μ	3,15 sh μ	Nujolverreibung
3,04	3,06	3,04	3,10	1proz. Lsg. in Acetonitril
3,04	3,07	3,04	3,08	5proz. Lsg. in CCl ₄
3,04	3,06	3,05	3,08	0,1proz. Lsg. in CCl ₄

C=O-Schwingungsbanden

I	II	III	IV	Zustand
6,10 μ	6,07 μ	6,09 μ	6,06 μ	Nujolverreibung
6,02/6,11 sh	6,08	6,02/6,08 sh	6,08	1proz. (Acetonitril)
6,01/6,11	6,07	6,00/6,08	6,07	5proz. (CCl ₄)
6,01/6,11	6,07	6,01/6,09	6,07	0,1proz. (CCl ₄)

IR-Spektren

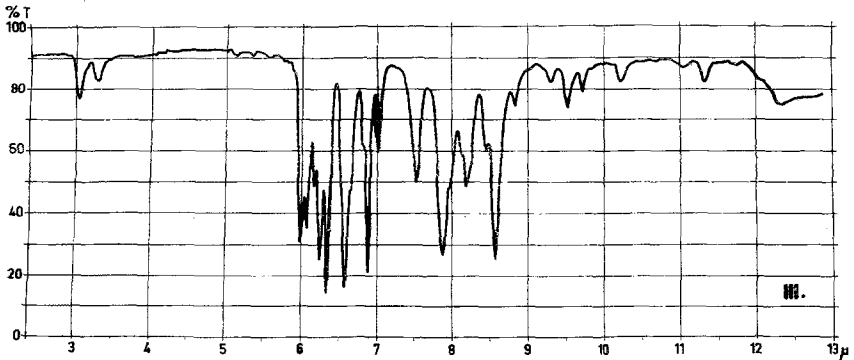
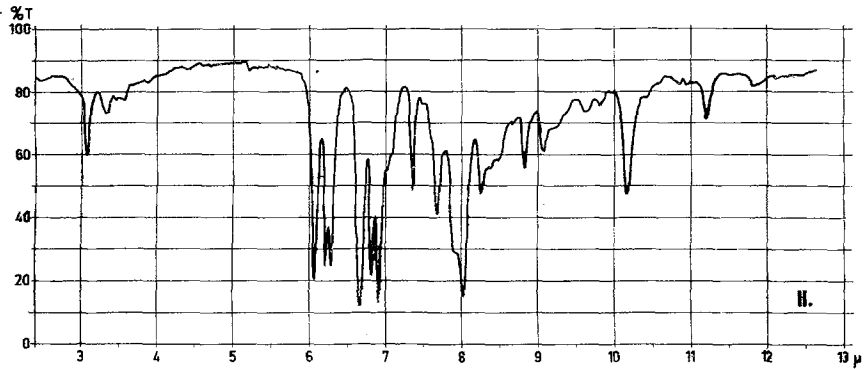
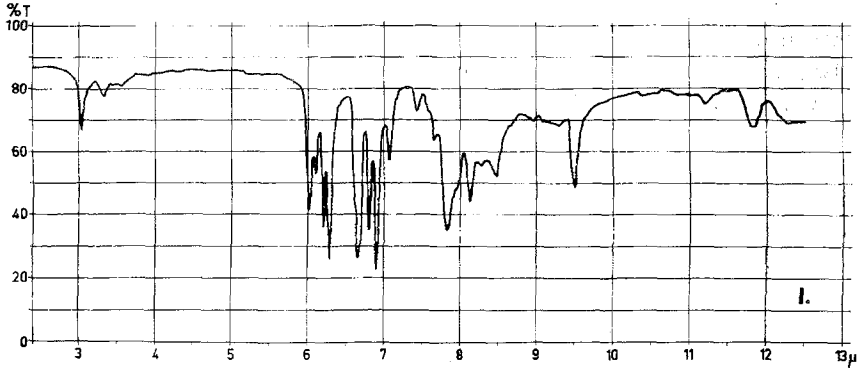
Die IR-Spektren der Verbindungen I bis IV in CCl₄-Lösung sind in Abb. 1 dargestellt; Zahlenwerte für die N—H- und C=O-Valenzschwingungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Die N—H-Valenzschwingungen liegen für alle vier Verbindungen viel längerwellig als bei einfachen Diarylaminen (ν_{NH} für Diphenylamin in CCl₄ beträgt 2,91 μ ¹) und verändern sich praktisch nicht beim Übergang vom festen zum gelösten Zustand. Diese Erscheinung deutet auf eine intramolekulare H-Brücke zwischen N—H und C=O hin, wie sie auch beim o-Aminoacetophenon beobachtet wird. Beim letzteren wurden in verdünnter CCl₄-Lösung N—H-Valenzschwingungen bei 2,86 und 2,99 μ gefunden gegenüber 2,86 und 2,93 μ für p-Aminoacetophenon und 2,87 und 2,945 μ für Anilin². Nach der Lage der N—H-Banden ist die Wasserstoffbrücke bei den Verbindungen I—IV jedoch wesentlich stärker als beim o-Aminoacetophenon.

Die intramolekulare Wasserstoffbrücke gibt sich auch an der Carbonylvalenzschwingung zu erkennen, welche gegenüber derjenigen von ähnlichen Arylketonen, die jedoch keine solche Brücke bilden können [wie z. B. p-Aminoacetophenon (5,96 μ in CCl₄^{2,3})], nach größeren Wellen-

¹ R. A. Russell und H. W. Thompson, Trans. Faraday Soc. **51**, 483 (1955).

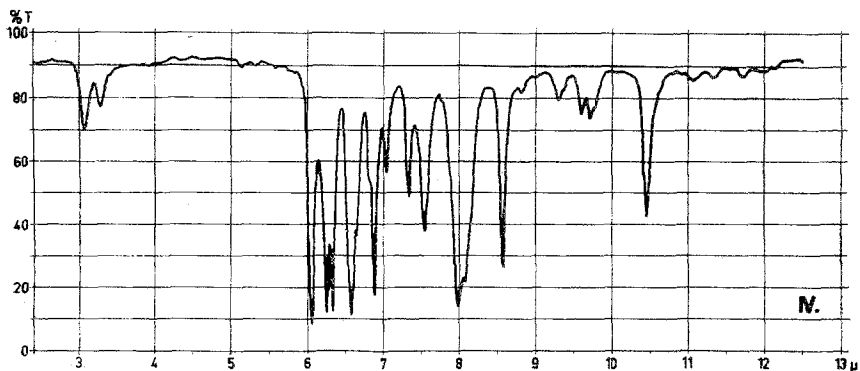
² A. N. Hamby und J. Bonnyman, Austral. J. Chem. **11**, 529 (1958).

³ N. Fuson, M.-L. Josien und E. M. Shelton, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2526 (1954).



längen hin verschoben ist. Beim *o*-Aminoacetophenon liegt die C=O-Bande bei $6,06 \mu^2$.

Die Lage der Carbonylbande von II und IV ist vom Aggregat- und Lösungszustand praktisch unabhängig, wie es bei intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung zu erwarten ist. Bei den Dichlorverbindungen I

Abb. 1/I—IV. IR-Spektren der Verbindungen I—IV, 5proz. Lag. in CCl_4

und III liegen die Verhältnisse weniger einfach. Während in Nujolverreibung nur eine Bande auftritt, ist die Carbonylbande in CCl_4 -Lösung aufgespalten. Das Intensitätsverhältnis der kürzerwelligen zur längerwelligen Bande beträgt 1,7:1 für I und 1,1:1 für III und ist konzentrationsunabhängig. In Acetonitril verschiebt sich das Intensitätsverhältnis zugunsten der kürzerwelligen Bande, und die längerwellige Absorption ist nur noch als Schulter zu erkennen. Ein solches Verhalten ist der Existenz von zwei Rotationsisomeren zuzuschreiben und wurde für andere in der Methylgruppe substituierte Acetophenone schon eingehend untersucht^{4, 5, 6}.

UV-Spektren

Die UV-Spektren der Verbindungen I bis IV sowie dasjenige des o-Aminoacetophenons sind in der Abb. 2 zusammengefaßt. Das Absorptionsspektrum des letzteren ist von verschiedenen Autoren beschrieben und diskutiert worden⁷⁻¹⁰. Die längstwellige Absorptionsbande läßt sich wohl am besten mit einem Übergang von negativer Ladung vom „Anilinteil“ des Moleküls auf die Acetylgruppe erklären (intramolekulare Charge-transfer-Bande). Basierend auf dieser Annahme berechneten *J. Tanaka* und *S. Nagakura*^{10, 11} Übergangsenergien und Oscillatorstärken für ver-

⁴ *L. J. Bellamy, L. C. Thomas und R. L. Williams, J. Chem. Soc. [London] 1956, 3704.*

⁵ *L. J. Bellamy und R. L. Williams, ibid. 1957, 4294.*

⁶ *R. N. Jones und E. Spinner, Can. J. Chem. 36, 1020 (1958).*

⁷ *P. Grammaticakis, Bull. Soc. Chim. France 1953, 93.*

⁸ *W. F. Forbes, W. A. Mueller, A. S. Ralph und J. F. Templeton, Can. J. Chem. 35, 1049 (1957).*

⁹ *W. F. Forbes und I. R. Leckie, Can. J. Chem. 36, 1371 (1958).*

¹⁰ *J. Tanaka und S. Nagakura, J. Chem. Phys. 24, 1274 (1956).*

¹¹ *J. Tanaka, S. Nagakura und M. Kobayashi, J. Chem. Phys. 24, 311 (1956).*

schiedene substituierte Acetophenone, wobei sie befriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Werten erhielten. Bei den Verbindungen I—IV dürfte die längstwellige, die Färbung verursachende Bande denselben Charakter haben; gegenüber *o*-Aminoacetophenon treten jedoch

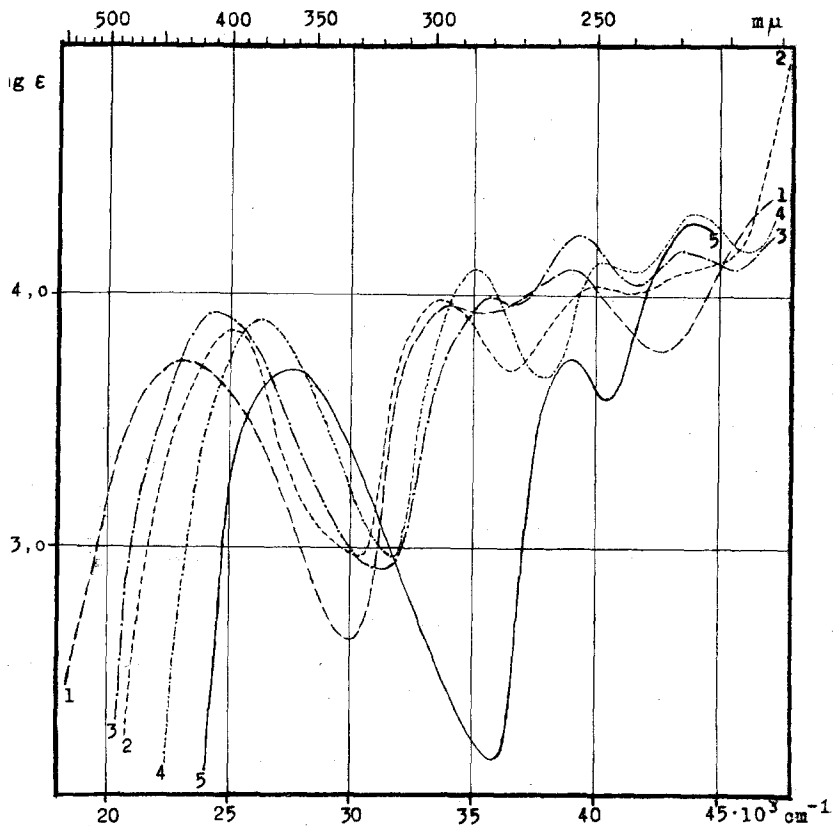


Abb. 2. UV-Absorptionsspektren (in Methanol)

- — — — — 1. 4-Dichloracetyl-acridan I
- · — · — 2. 4-Acetyl-acridan II
- · — — — 3. *o*-Dichloracetyl-diphenylamin III
- · — · — 4. *o*-Acetyl-diphenylamin IV
- — — — — 5. *o*-Amino-acetophenon

beträchtliche bathochrome Verschiebungen auf (siehe Tab. 2). Es scheinen dabei verschiedene, zum Teil kumulative Effekte vorzuliegen, für die im folgenden eine qualitative Deutung vorgeschlagen wird.

Der bathochrome Effekt beim Übergang vom *o*-Aminoacetophenon zum 2-Acetyldiphenylamin (IV) dürfte auf der Vergrößerung des π -Elektronensystems im Donatorteil des Moleküls beruhen. Die Elektronen im obersten besetzten Niveau des Donatorteils werden dabei gelockert

und benötigen weniger Anregungsenergie zum Übergang auf die Acetylgruppe.

Ein weiterer bathochromer Effekt tritt beim Übergang von den Acetyldiphenylaminen III und IV zu den Acridanen I und II auf. Die Verschiebung von 1500 bzw. 1200 cm^{-1} rührt vermutlich vom induktiven Effekt der Methylengruppe her, welche die positive Ladung im Acridanteil des Moleküls, die im angeregten Zustand auftritt, zu stabilisieren vermag. Als Vergleich kann p-Methylacetophenon herangezogen

Tabelle 2. Die längstwelligen Banden der UV-Absorption, in Methanol gemessen.

	$m\mu$ (log ϵ)	Dichlor-Derivat	$m\mu$ (log ϵ)
o-Amino-acetophenon ⁷	364 (3,75)	—	
2-Acetyl-diphenylamin IV	382 (3,90)	III	409 (3,93)
4-Acetyl-acridan II	400 (3,85)	I	435 (3,73)

werden, welches um 1600 cm^{-1} längerwellig absorbiert als Acetophenon (252 bzw. 242 $m\mu$ in Alkohol¹¹). Möglicherweise spielen aber auch sterische Faktoren mit, da beim Acridan eine bessere Koplanarität vorliegen dürfte als beim Diphenylamin.

Die durch die Chlorsubstitution hervorgerufene bathochrome Verschiebung von 1700 cm^{-1} (IV→III) bzw. 2000 cm^{-1} (II→I) dürfte vom induktiven, elektronenanziehenden Effekt der beiden Chloratome herühren, welche den Elektronenübergang auf die Acetylgruppe bei der elektronischen Anregung erleichtern. Ein gleichartiger Effekt wurde auch bei ω -Monochloracetophenon mit $\lambda_{\text{max}} = 246 m\mu$, gegenüber 238 $m\mu$ für Acetophenon, beobachtet¹², wobei die Verschiebung in Hexan 1300 cm^{-1} beträgt.

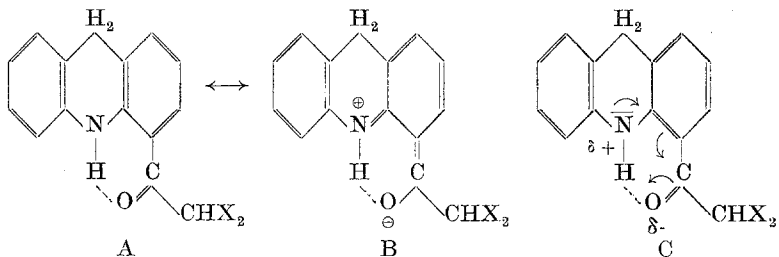
Diskussion

Der bathochromen Verschiebung der längstwelligen Bande im UV beim Übergang vom o-Aminoacetophenon zum 2-Acetyldiphenylamin und weiter zum 4-Acetylacridan steht im IR eine praktisch gleichbleibende Lage der C=O-Valenzschwingung gegenüber. Die Chlorsubstitution, welche im UV ebenfalls einen bathochromen Effekt zur Folge hat, äußert sich jedoch im IR durch eine hypsochrome Verschiebung der Carbonylbande*. Zur Erklärung dieser Erscheinung müssen der elektronische Grundzustand und der angeregte Zustand gesondert betrachtet werden. Dazu ist jedoch die einfache Resonanztheorie nur teilweise befriedigend.

¹² H. Mohler und J. Polya, Helv. Chim. Acta **19**, 1222 (1936).

* Es wird das in polarem Medium stabilere Rotationsisomere (*cis*-Form mit kürzerwelliger Bande) betrachtet.

In deren Rahmen kann der Grundzustand als ein Hybrid der mesomeren Grenzstrukturen A und B, bzw. als C in der *Ingoldschen* Schreibweise, betrachtet werden (vgl. auch⁹).



Nach den IR-spektroskopischen Daten (kürzerwellige N—H- und C=O-Bande, schwächere Wasserstoffbrücke), müßte nun Chlorsubstitution die relativen Gewichte von A und B zugunsten von A verschieben. Für den angeregten Zustand, der durch ein großes Gewicht von B auszu-drücken wäre, müßte auf Grund der UV-Spektren die Annahme gemacht werden, daß hier Chlorsubstitution die Grenzform B stabilisiert. Eine solche Erklärung erscheint jedoch paradox. Mit Hilfe der Vorstellung einer intramolekularen Charge-Transfer-Bande im Sinne von *Tanaka* und *Nagakura* lassen sich, wie weiter oben gezeigt wurde, die im UV beobachteten Effekte viel zwangloser deuten.

Spektroskopische Aufnahmen

Die UV-Spektren wurden auf einem Beckman DK-2 Spektrophotometer, die IR-Spektren auf einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 21, mit NaCl-Prisma aufgenommen.