

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an Oximen aromatischer Chinone

Von

H. Sterk und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 20. Mai 1966)

Es wird der Versuch unternommen, die bei den Oximen aromatischer Chinone im Doppelschwingungsbereich auftretenden Banden zuzuordnen.

The assignment of the infrared absorption bands in the 1700—1500 cm^{-1} region has been tried for a number of oximes of aromatic ketones.

Die Oxime der aromatischen Chinone waren erst einige Male Gegenstand von infrarotspektroskopischen Untersuchungen, u. zw. haben sich *Hadži*¹, *Philbrook*² und *Vaughan*³ mit dieser Körperklasse beschäftigt. Wir haben nun eine wesentlich größere Anzahl von Mono- bzw. Dioximen einiger Chinone vermessen und versucht, die im Bereich zwischen 1700 K und 1500 K auftretenden Banden den einzelnen Strukturelementen zuzuordnen. Im Zuge dieser Untersuchungen gelang es, die bereits lange bekannte Tautomerie zwischen Oxim- und Nitrosoform, mit der sich rein theoretisch schon *Jaffe*⁴ sowie *Burawoy*⁵ in einer ultraviolett-spektroskopischen Arbeit und *Vaughan*³ am p-Nitrosophenol für die OH-Streckschwingung beschäftigt haben, infrarotspektroskopisch für den Bereich der Doppelbindungsstreckschwingung im Kaliumbromidpreßling aufzuzeigen.

Die Zuordnung der Banden im Doppelschwingungsbereich erfolgte auf Grund nachstehender Gesichtspunkte: Bei Monoximen liegt die

¹ *D. Hadži*, J. chem. Soc. [London] **1956**, 2725.

² *G. E. Philbrook* und *T. C. Getten*, J. Org. Chem. **24**, 568 (1959).

³ *W. R. Vaughan* und *G. K. Finch*, J. Org. Chem. **21**, 1201 (1956).

⁴ *H. H. Jaffe*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 4448 (1955).

⁵ *A. Burawoy*, *M. Cais*, *J. T. Chamberlain*, *F. Liversidge* und *A. R. Thompson*, J. chem. Soc. [London] **1955**, 3727.

	C=O	C=N	Aromat	N=O
p-Benzochinonoxim	1640 w	1620 w	1590	1550 vs
1-Nitroso-2-naphthol	1650 w	1620 m	1610	1530 vs
1,4-Naphthochinonoxim	1630 m	1620 m	1610	1560
1,2-Naphthochinonoxim		1620 s	1605	1590
1,4-Naphthochinondioxim		1620 s	1600	1560
Anthrachinonoxim	1670 s	1625 s	1590	1570
Phenanthrenchinonoxim	1680 m	1620 m	1610	1550 m
Br-Phenanthrenchinonoxim	1680 m	1620	1610	1540 m
11,12-Chrysenchinonoxim	1660 s	1640 s	1590	1510 m

Carbonylstreckschwingung zwischen 1670 K und 1640 K. Diese Werte sind gegenüber der Carbonylabsorption der jeweiligen Chinone kaum verschoben und entsprechen den in der Literatur angegebenen. Sehr lagekonstant erfolgt bei 1620 K eine scharfe Absorption, die wir der CN-Doppelbindung zuordnen; hier besteht ein Gegensatz zu *Hadži*¹, welcher dieser Gruppe eine Absorption zwischen 1540 K und 1520 K zuschreibt. Da jedoch sowohl das 1,4- als auch das 1,2-Naphthochinondioxim bei 1620 K eine sehr intensive Bande aufweist und jedes Anzeichen einer solchen im Gebiet zwischen 1540 K und 1510 K fehlt, glauben wir, daß unserer Zuordnung große Wahrscheinlichkeit zukommt. In diesem Zusammenhang soll auch auf die Arbeiten von *Palm* und *Werbin*^{6,7} verwiesen werden, welche bei aliphatischen Hydroximinverbindungen die CN-Doppelbindung zwischen 1650 K und 1620 K finden. Von 1610 K bis 1560 K folgen die Absorptionen der aromatischen Ringe, die bekanntlich (*Mecke*⁸), vor allem bei Vorliegen höherkondensierter Ringverbindungen, einen weiten Frequenzbereich einnehmen. Zwischen 1540 K und 1510 K tritt in verschiedenen Oximspektren eine sehr starke Absorption auf. Diese Bande wird von uns der Nitrosodoppelbindungsschwingung der tautomeren Nitrosophenole zugeordnet. Als Stütze für diese Annahme zitieren wir *Nakanishi*⁹, *Cross*¹⁰ und auch *Havinga*¹¹, nach deren

^{6,7} *A. Palm* und *H. Werbin*, Canad. J. Chem. **31**, 1004 (1953); i. c. **32**, 858 (1954).

⁸ *R. Mecke*, Z. Elektrochem. **65**, 327 (1961).

⁹ *K. Nakanishi*, Infrared Absorption Spectroscopy, S. 59, Holden-Day, 1962.

¹⁰ *A. D. Cross*, Introd. pract. infrared Spectroscopy, S. 76; Butterworth, 1964.

¹¹ *E. Havinga* und *A. Schors*, Rec. Trav. chim. Pays-bas **74**, 124 (1955).

Feststellungen die Nitrosodoppelbindung des Nitrosobenzols und anderer analoger Verbindungen in diesem Bereich absorbiert. Weiters spricht für unsere Zuordnung die Tatsache, daß die Bande zwischen 1550 K und 1510 K in Dioximen und Oximen, bei denen die Oximstruktur energetisch besonders begünstigt ist, nicht auftritt.

Aus dem Intensitätsverhältnis der Nitrosobande und der Carbonyl-absorption kann man demnach rein qualitativ einen Rückschluß auf die Lage des Gleichgewichtes der beiden tautomeren Formen ziehen.

Für die Absorptionen im Fingerprintgebiet und im Bereich der OH-Streckschwingungen finden wir die für Oxime bereits von *Thompson*¹² zitierten Werte (OH assoc. 3300 K bis 2800 K; OH bend. 1440 K; NO bend. 1020 K).

Experimenteller Teil

Die Oxime wurden — soweit sie bekannt waren — nach den im „Elsevier“¹³ angegebenen Methoden dargestellt.

6-Bromphenanthrenchinonoxim

Man erhitzt molare Mengen Phenanthrenchinon und Hydroxylaminhydrochlorid 3 Stdn. in Äthanol unter Rückfluß, gießt die alkohol. Lösung in Wasser und reinigt durch wiederholtes Umkristallisieren aus 80proz. Essigsäure. Verfilzte Nadelchen, Schmp. 190°.

$C_{14}H_8BrNO_2$. Ber. Br 26,45%. Gef. Br 26,75%.

Die Aufnahmen wurden auf einem Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221 gemacht. Die Proben kamen als Kaliumbromidpreßlinge und als Einbettungen in Paraffinöl zur Vermessung.

¹² *A. Thompson, D. J. Brattam, F. Randall und H. Rasmussen*, Chem. of Penicilline, S. 382, Princeton (N. J.) (1949).

¹³ *Elseviers Encyclop. org. Chem.*, Bd. 12, 13, 14.