

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen und Chinonimidchlorid, 10. Mitt.:

Über UV- und IR-spektroskopische Untersuchungen an α,β -ungesättigten aromatischen Ketonen, die mit Chinonimidchlorid spaltbar sind

Von

Helga Wittmann, H. Uragg und H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 7. März 1966)

Es wird der Einfluß von Hydroxyl- und Methylgruppen auf die Spaltbarkeit von α,β -ungesättigten aromatischen Ketonen mit Chinonimidchlorid untersucht, indem die Absorption im UV und IR zur Feststellung der Polarisierung dieser Ketone herangezogen wird.

The influence of hydroxy and methyl groups in the cleavage reaction of α,β -unsaturated aromatic ketones with p-benzoquinone monochloroimine has been studied using the UV and IR absorption for the determination of the polarization of these ketones.

Eine Versuchsreihe¹⁻⁴ über Spaltungen mittels Chinonimidchlorid an methylsubstituierten 4,4'-Dihydroxychalkonen, 4,4'-Dihydroxy-distyrylketonen und 4-Hydroxystyryl-alkylketonen hat ergeben, daß solche Systeme unter bestimmten Bedingungen mit dem genannten Kupplungsreagens unter Eliminierung der Seitenkette reagieren. Für eine derartige elektrophile Substitution sind einerseits Methylgruppen in ortho-Stellung zum phenolischen Hydroxyl notwendig, andererseits ist die Spaltbarkeit auch von der Natur der ungesättigten Kohlenstoffkette zwischen den aromatischen Ringen abhängig. Es müssen also verschiedene polarisie-

¹⁻⁴ H. Wittmann und H. Uragg, Mh. Chem. **96**, 381, 1016, 1159 (1965); **97**, 891 (1966).

rende Effekte zusammenwirken, um eine ausreichende Negativierung am C-1-Atom des Benzolkerns zu erreichen, damit die Reaktion im gewünschten Sinne abläuft.

Da die Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich von den Bindungsverhältnissen im Molekül abhängt, lassen sich daraus Rückschlüsse auf mesomere Zustände ziehen. Im folgenden sollen daher die Spektren der eingangs erwähnten α,β -ungesättigten aromatischen Ketone besprochen werden.

Die UV-Spektren der Chalkone zeigen im allgemeinen drei Bereiche starker Absorption, welche, geordnet nach zunehmender Wellenlänge, als 1., 2. und 3. Bande bezeichnet werden sollen.

Das kürzestwellige Maximum ($\lambda_{\max} = 200$ bis 210 nm) bei aromatischen Aldehyden und Ketonen entspricht nach *Walker* und *Young*⁵ einem $\pi-\pi^*$ -Übergang im Benzolkern, dessen Lage ziemlich unabhängig von Substituenten am Benzolring ist. Es tritt auch bei den hier untersuchten Hydroxychalkonen im engen Bereich von $204-205$ nm auf. Die Extinktion beträgt $\epsilon_{\max} = 17\,400$ für das 4-Hydroxychalkon⁶ und erreicht beim 4,4'-Dihydroxy-3,3',5,5'-tetramethylchalkon den hohen Wert von $\epsilon = 36\,300$.

Die zweite Absorptionsbande im Bereich von $230-260$ nm wird nach *Wiley*, *Jorbes* und *Ellert*⁷ der Carbonylfunktion zugeschrieben und nach *Braude*⁸ der für konjugiert ungesättigte Ketone charakteristischen K-Bande⁹ bei $210-250$ nm gleichgesetzt.

Am stärksten absorbieren die Chalkone im Bereich zwischen 300 und 400 nm¹⁰. Dieser im allgemeinen sehr breiten Bande entspricht nach *Szmant* und *Basso*¹¹ die Absorption des gesamten konjugierten Systems.

Im Hinblick auf die Spaltungsversuche¹⁻⁴ war es nun vor allem interessant festzustellen, wie weit Substituenten, die eine solche elektrophile Substitution erleichtern, die Lage vor allem des 2. (K-Bande) und 3. Absorptionsmaximums bathochrom verschieben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, beeinflussen Substituenten mit + M- und + I-Effekt am Benzoylrest des Chalkons die Lage der K-Banden im neutralen Medium fast gar nicht. Das Maximum dieser 2. Bande liegt für das unsubstituierte Chalkon bei 226 , beim 4'-Hydroxy-3'-methylchalkon bei 224 nm. Dieser Befund steht im Einklang mit den Ergebnissen der Spaltungsversuche^{1, 2} mit Chinonimidchlorid, welche bei der Spaltung am Ring A nur geringe Ausbeuten bringen. Die Wechselwirkung zwischen

⁵ E. A. Walker und J. R. Young, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2041.

⁶ P. Klincke und H. Gibian, Chem. Ber. **94**, 26 (1961).

⁷ R. H. Wiley, C. H. Jorbes und H. G. Ellert, J. Amer. chem. Soc. **77**, 5102 (1955).

⁸ E. A. Braude, Annu. Rep. Progr. Chem. **42**, 113 (1945).

⁹ R. Mecke und K. Noak, Spectrochim. Acta [London] **12**, 391 (1958).

¹⁰ L. Jurd und R. M. Horowitz, J. org. Chem. **26**, 2561 (1961).

¹¹ H. H. Szmant und A. J. Basso, J. Amer. chem. Soc. **74**, 4397 (1952).

Ring A und Carbonylgruppe scheint tatsächlich nur von untergeordneter Bedeutung zu sein.

Am Cinnamoylrest bewirkt eine p-ständige Hydroxylgruppe im Vergleich zum unsubstituierten Chalkon einen bathochromen Effekt von etwa 20 nm und eine Methylgruppe in 3-Stellung verschiebt das Maximum nochmals um 4 nm bathochrom. Durch eine zweite Methylgruppe in 5-Stellung verlagert sich das Maximum der 2. Bande dann nur mehr um 3 nm nach längeren Wellen. Die Wirkung der Methylgruppen auf die Polarisierbarkeit des Chalkonsystems kommt also bei den Ausbeuten an Indophenol^{1, 2}, welche sich durch Einführung einer zweiten Methylgruppe verdoppeln, deutlicher zum Ausdruck als dies im Spektrum der Fall ist.

Die größte Verschiebung nach längeren Wellen ist aber an der 3. Bande bei Substitution des Benzolkernes mit Gruppen von positivem mesomeren Effekt zu beobachten. Dadurch wird diese 3. Bande bis an die Grenze zum sichtbaren Bereich herangerückt und überdeckt vielfach die schwache R-Bande. Eine eindeutige Zuordnung der Banden ist also hier wegen des Zusammenfallens von B^{12,13,14}. und R-Banden nicht mehr möglich.

Nach *Szmant* und *Basso*¹¹ sind die bathochromen Effekte von positiv mesomer wirkenden Substituenten am Cinnamoylrest 1,4- bis 3,2mal größer als am Benzoylrest des Chalkons. Wie ein Vergleich in Tab. 1 zeigt, lassen sich Unterschiede in der Verschiebung der Maxima beobachten, die etwas größer sind als die von den Autoren angegebenen. Das Maximum der 3. Bande des Chalkons liegt bei 312 nm, für das 4'-Hydroxychalkon bei 320 nm und erreicht beim 4-Hydroxychalkon 350 nm. Die gefundenen Werte betragen in diesem Fall also mehr als das 4fache. Sind beide p-Stellen mit Hydroxylgruppen besetzt, so ergibt das eine bathochrome Verschiebung von 36 nm und 50 nm für die Tetramethylverbindung.

Erwartungsgemäß ist die Verlagerung des Maximums zu längeren Wellen beim 2'-Hydroxychalkon am stärksten ausgeprägt, bedingt durch die Wasserstoffbrücke mit dem Carbonylsauerstoff, weil bei dieser Verbindung die Aufrichtungstendenz begünstigt wird. Hier liegt die 3. Bande beim 2',4-Dihydroxy-3,5-dimethylchalkon bei 384 nm. Dieser Befund stimmt sehr gut mit den Ergebnissen der Indophenolreaktion¹ überein, wo infolge der Wasserstoffbrücke nur eine geringe Spaltbarkeit (6% 2,6-Dimethylphenol-indophenol) beobachtet wurde.

Interessanter als die Spektren der undissoziierten Chalkone sind für die Vergleiche mit den Ausbeuten an Spaltungsprodukten bei der Indophenolreaktion aber jene der Anionen, da die Umsetzungen mit dem Kupplungsreagens im alkalischen Medium vorgenommen werden. Die Spektren der Hydroxychalkone in 0,1 n-NaOH weisen eine bedeutende Verschiebung

¹² L. N. Ferguson und R. P. Barnes, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3907 (1948).

¹³ N. H. Cromwell und W. R. Watson, J. org. Chem. **14**, 411 (1949).

¹⁴ S. H. Dandegaonker und G. R. Revankar, Mh. Chem. **96**, 450 (1965).

Tabelle 1. λ_{\max} (in nm) und ϵ -Werte der Chalkone in Äthanol und 0,1*n*-NaOH, (+ Schulter)
(Aufgenommen mit Zeiss-Spektrophotometer PMQ II)

Substituenten im Chalkon	in Äthanol			in 0,1 <i>n</i> -NaOH		
	3. Bande λ_{\max}	2. Bande ϵ	λ_{\max}	3. Bande λ_{\max}	2. Bande ϵ	λ_{\max}
unsubstit. Chalkon ^{6, 11}	312	26 700	230	8 900		
4'-OH-	320		230		381	301 266
4'-OH-3'-CH ₃ -	325	25 300	224	11 100	393	22 900
4'-OH-3',5'-CH ₃ -	328	23 500	220 ⁺ 246 ⁺	12 600 6 900	405	304 276
4-OH- ⁶	350	24 300	248	11 900	419	265
4-OH-3-CH ₃ -	440 ⁺ 360	350 23 800	252	14 600	431	29 500
4-OH-3,5-CH ₃ -	475	600				
4,4'-OH-	361	23 300	255	14 500	445	272
4,4'-OH-3',5'-CH ₃ -	348	31 200	240	14 200		
4,4'-OH-3,5'-CH ₃ -	354	30 000	240	11 300		
4,4'-OH-3-CH ₃ -	358	29 200	239	11 750		
4,4'-OH-3,5-CH ₃ -	360	28 700	242	10 900		
4,4'-OH-3,3',5',5'-CH ₃ -	362	30 100	247	13 400	454 390 ⁺	44 500 16 800
2',4'-OH-	453 ⁺ 373	2 000 26 100	274 ⁺ 244	6 500 11 700	394	22 900
2',4'-OH-3-CH ₃ -	470 ⁺ 381	890 29 000	258 ⁺ 249	11 500 12 100	415	24 100
2',4'-OH-3,5-CH ₃ -	500 384	660 25 200	255 214 ⁺	12 200	437	25 400
						262 233
						11 300 15 000

Substituenten im Chalkon




des Maximums zu längeren Wellen, besonders bei der 3. Bande, auf, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist. Nach *Jurd* und *Horowitz*¹⁰ beträgt die bathochrome Verschiebung dieser Bande 70—90 nm beim Übergang vom undissoziierten Zustand zum Anion. Dabei ist es gleichgültig, ob sich die Hydroxylgruppe am Ring A oder B befindet. In Tab. 1 ist zu sehen, daß die genannten $\Delta \lambda$ -Werte auch für die hier untersuchten Verbindungen gefunden werden. Ebenso kommt der Einfluß der induktiv wirkenden Methylgruppen in den Spektren der dissoziierten Chalkone deutlicher zum Ausdruck. Aus den in Tab. 1 angeführten Werten ist zu entnehmen, daß bei den Monohydroxychalkonen eine Methylgruppe sowohl am Ring A als auch B die 3. Bande jeweils um 12 nm nach Rot verschiebt und die zweite Methylgruppe einen gleich großen bathochromen Effekt bewirkt. Diese Substituenteneinflüsse machen sich aber bei der der Carbonylfunktion zugehörigen K-Bande fast gar nicht bemerkbar und bewirken nur eine geringfügige Verschiebung des Maximums nach längeren Wellen. Auf diese Beobachtung wird bei der Besprechung der IR-Spektren noch näher eingegangen werden.

Da das Distyrylketon ein Vinyloges des Chalkons darstellt, ist sein Spektrum dem des Chalkons sehr ähnlich. Wegen des vergrößerten Resonanzsystems weist aber die längstwellige 3. Bande eine bathochrome Verschiebung auf. Dieser Unterschied zwischen Chalkon und entsprechend substituiertem Distyrylketon beträgt für die Monohydroxyverbindungen weniger als 15 nm, steigt aber beim Übergang zu den p,p'-Dihydroxyderivaten auf etwas über 25 nm an. Gleichzeitig liegen auch die Extinktionen bei den Dibenzalacetonen um etwa $\epsilon = 3500$ —4000 höher als bei den Chalkonen. Die λ_{\max} und ϵ -Werte der Spektren sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, beeinflussen Methylgruppen in 3- oder 5-Stellung der Hydroxydistyrylketone die Lage der 3. Bande nur wenig und bewirken bei der Tetramethylverbindung ein $\Delta \lambda$ von 11 nm nach Rot. Die 2. Bande im Bereich von 230—250 nm kann mit der K-Bande der Chalkone verglichen werden und wird genauso wie bei den Chalkonen von Methylgruppen im neutralen Milieu nur wenig beeinflusst. Die der Absorption der aromatischen Ringe entsprechende 1. Bande tritt auch bei den Distyrylketonen wieder im Bereich von 204 bis 206 nm auf und ist praktisch unabhängig von Substituenten am Benzolkern.

Das Spektrum der dissoziierten Hydroxydistyrylketone, gemessen in 0,1 n-NaOH, zeigt ebenfalls ein den Spektren der Chalkonanionen analoges Aussehen. Für die Monohydroxyverbindungen erscheint die 3. Hauptbande um 76 bis 101 nm nach Rot verschoben, während die Extinktionen gegenüber den undissoziierten Distyrylketonen nahezu gleich bleiben. Substitution durch eine zweite Hydroxylgruppe (am anderen Benzolkern) bringt das Maximum dieser Bande aber nicht auf das Doppelte, sondern nur um 90 bzw. 16 nm für das 4,4'-Dihydroxydistyrylketon und die

Tabelle 2. λ_{\max} (in nm) und ϵ -Werte der Distyrylketone und Styrylalkyl-ketone in Äthanol und 0,1*n*-NaOH (+ Schulter)

Distyrylketon	in Äthanol			in 0,1 <i>n</i> -NaOH		
	3. Bande λ_{\max}	ϵ	2. Bande λ_{\max}	3. Bande λ_{\max}	ϵ	2. Bande λ_{\max}
	470 ⁺	850				
	364	27 500	236	11 700	440	311
	320 ⁺	16 300				
4-OH-	372	27 600	245 ⁺	10 700	454	26 400
4-OH-3-CH ₃ -	320 ⁺	15 500	235	11 300		312
						225
	505	580				11 200
4-OH-3,5-CH ₃ -	374	27 500	245 ⁺	10 400	475	312
	320 ⁺	15 800				
4,4'-OH-	380	35 000	243	14 900	470	43 500
					390 ⁺	17 300
						264
4,4'-OH-3-CH ₃ -	384	37 700	246	15 700	479	400 ⁺
						268
4,4'-OH-3,5-CH ₃ -	385	37 200	248	15 700	492	400 ⁺
						272
4,4'-OH-3,3',5',5'-CH ₃ -	391	38 300	252	16 900	410 ⁺	507
						50 600
						310 ⁺
Styrylalkyl-keton						17 000
4-Hydroxybenzalacetone ¹⁵	323	23 400	234	10 200		
	420 ⁺	370	240	10 500	392	302 ⁺
4-Hydroxy-3-methyl-benzalacetone	333	23 400	220 ⁺	6 600	314	254
			243			315 ⁺
4-Hydroxy-3,5-dimethyl-benzalacetone	334		220		404	304 ⁺
						261
4-Hydroxy-3,5-dimethyl-styryl-äthyl-keton	420	160	243	11 600	402	28 600
	333	22 400	220	7 300	315 ⁺	2 300
						262
4-Hydroxy-3,5-dimethyl-styryl-tert. butyl-keton	430 ⁺	185	244	11 200	407	315 ⁺
	335	22 400	220 ⁺	6 400		305 ⁺
						263

Tetramethylverbindung im Vergleich zum undissoziierten Keton. Die Indophenolausbeuten bei der Spaltung mit Chinonimidechlorid sind für die Distyrylketone³ im Vergleich zu den entsprechenden Chalkonen^{1, 2} ebenfalls geringer.

Auch der Grundkörper der α, β -ungesättigten Ketone, das *trans*-Benzalacetone, absorbiert mit hoher Extinktion bei 288 nm und mit etwa halb so großer Intensität bei 220 nm in Äthanol¹⁵. Das kürzestwellige Maximum ist hier etwas hypsochrom nach 200 bis 202 nm verschoben. Die λ_{\max} - und ϵ -Werte der auf ihre Spaltbarkeit mittels Chinonimidechlorid untersuchten 4-Hydroxystyryl-alkylketone⁴ sind in Tab. 2 angegeben.

Wie daraus hervorgeht, lassen sich auch an den Alkylstyrylketonen dieselben Wirkungen von Hydroxyl- und Methylgruppen auf die Lage der 3. und 2. Bande, wie bei den Chalkonen und Distyrylketonen, beobachten und zeigen sich an der längstwelligen 3. Hauptbande am deutlichsten ausgeprägt. Wiederum bewirkt eine p-ständige Hydroxylgruppe am Benzolkern eine bedeutende bathochrome Verschiebung der 3. Bande (um 35 nm im Vergleich zum unsubstituierten Benzalacetone). Während die 1. Methylgruppe in 3-Stellung am aromatischen Ring ein $\Delta \lambda$ von 10 nm nach Rot verursacht, bedingt eine zweite in 5-Position keinen merkbaren Effekt. Beim Ersatz der endständigen Methylgruppe im Keton durch den Äthyl- oder tert. Butylrest bleibt das Spektrum unverändert, weil das mesomere System davon nicht berührt wird.

Im UV-Spektrum der dissoziierten Styryl-alkylketone ist die längstwellige Bande um 60—72 nm bis ans Sichtbare bathochrom verschoben. Die Verlagerung nach längeren Wellen durch Methylgruppen in o-Stellung zum phenolischen Hydroxyl beträgt auch hier wieder 10 nm. Der besonders deutlich hervortretende Unterschied in den Indophenolausbeuten⁴ bei der Reaktion mit Chinonimidchlorid zwischen dem 4-Hydroxy-3-methylbenzalacetone (11,3% 2-Methylphenol-indophenol) und der Dimethylverbindung (38,4% 2,6-Dimethylphenol-indophenol) findet bei der Lichtabsorption kein Gegenstück.

Im folgenden sollen noch die IR-Spektren der im Rahmen dieser Versuchsreihe untersuchten α, β -ungesättigten aromatischen Ketone besprochen werden, weil auch daraus Rückschlüsse auf die Elektronenverteilung in diesem System möglich sind (s. Abb. 1—3).

Allen untersuchten Chalkonen, Distyrylketonen und Styrylalkylketonen gemeinsam ist die bei 1650 K auftretende stark ausgeprägte Bande der Carbonylgruppe. Daneben erscheinen die Absorptionen der aromatischen Ringe durchschnittlich bei ca. 1600 K und die der olefinischen Doppelbindung im Gebiet um 1550 K, wie Abb. 1 für das 4-Hydroxy-3-methylchalcon zeigt. Die Absorptionsbande der C=C-Doppelbindung

¹⁵ A. L. Wilds und L. W. Beck, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1985 (1947).

ist also auffallend zu tieferen Werten verschoben, denn sie ist normalerweise bei 1660 K zu finden. Dagegen weist die Bande der Carbonylgruppe keine so augenscheinliche Veränderung ihrer Lage trotz der Konjugation mit dem ungesättigten System auf. Diese Befunde stehen im Einklang mit jenen bei der Lichtabsorption im UV und Sichtbaren. Denn auch hier sind bedeutende Verschiebungen nach längeren Wellen nur bei der 3. Bande festzustellen, welche der Absorption des gesamten konjugierten Systems zukommt, während die der Carbonylgruppe zugehörige K-Bande nur geringe Veränderungen erleidet.

Neben den KBr-Aufnahmen wurden auch solche in Dioxanlösung (Abb. 2) gemacht, wobei keine durch den Lösungszustand bedingte Verschiebung der Banden festzustellen war. Die Abschwächung der olefinischen Absorptionsbande ist also nicht auf Assoziation zurückzuführen. Sie deutet viel mehr darauf hin, daß in den hier untersuchten α,β -ungesättigten Ketonen der Doppelbindungscharakter der Äthylenbindung stark herabgesetzt erscheint. Es liegen also hier sehr resonanzstabilisierte Verbindungen mit weitgehendem Valenzausgleich vor und auch der Carbonylsauerstoff scheint nur eine geringe Aufrichtungstendenz zu besitzen. Letztere Annahme wird auch durch den Vergleich der langwelligen Hauptmaxima zwischen dem 4,4'-Dihydroxychalkon (348 nm) und dem 2',4-Dihydroxychalkon (373 nm) bestätigt. Ferner ist auf Grund des IR-Spektrums eine genaue Zuordnung zu einer bestimmten sterischen Konfiguration nicht möglich. Es fehlt nämlich sowohl die für eine *trans*-Verbindung charakteristische „wagging-Schwingung“ im Bereich von 960 bis 990 K als auch die einer *cis*-Stellung entsprechende bei 760 K.

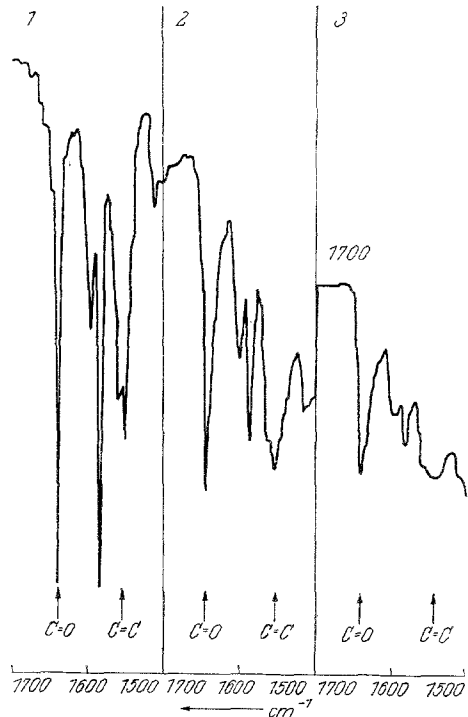


Abb. 1—3

Abb. 1. IR-Spektrum von 4-Hydroxy-3-methylchalkon in KBr.

Abb. 2. IR-Spektrum von 4-Hydroxy-3-methylchalkon in Dioxan

Abb. 3. IR-Spektrum von 4-Hydroxy-3-methylchalkon in Dioxan/NaOH

Aufgenommen mit Perkin-Elmer-Spektralphotometer 221.

Der schon im kristallinen Zustand oder neutraler Lösung abgeschwächte Doppelbindungscharakter der Äthylenbindung erscheint im IR-Spektrum

in alkal. Lösung (Abb. 3) noch weiter vermindert. Dagegen ist die Absorptionsbande der Carbonylgruppe wenig verändert.

Die Auswertung der Spektren von α,β -ungesättigten aromatischen Ketonen, welche von Chinonimidchlorid gespalten werden, steht durchaus im Einklang mit den experimentellen Befunden¹⁻⁴. Entsprechend hydroxyl- und methylsubstituierte Verbindungen vom Typus Chalkon, Distyrylketon sowie Styrylalkyl-keton sind auf Grund ihrer Elektronenverteilung durch Kupplungsreagentien leicht polarisierbar, sodaß eine elektrophile Substitution unter Eliminierung der Seitenkette erfolgen kann.