

Infrarotspektroskopische Untersuchungen am 4-Hydroxycarbostyryl und seinen Derivaten

Von

H. Sterk und E. Ziegler

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 25. Oktober 1966)

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der infrarotspektroskopischen Untersuchung von 4-Hydroxycarbostyrylen.

The infrared spectra of 4-hydroxycarbostyryles have been studied.

Bei der IR-spektroskopischen Untersuchung verschiedener 3-substituierter 4-Hydroxycarbostyryle können zwei verschiedene Absorptionbilder beobachtet werden. Der eine Absorptionstyp zeichnet sich durch Banden bei 1670, 1630, 1610, 1590 und 1580 K aus, während der andere die Absorptionen bei 1650, 1600 und 1550 K aufweist.

Eine tabellarische Erfassung der Ergebnisse zeigt, daß alle Verbindungen, die am C-3 einen zur Brückenbildung befähigten Substituenten (Heteroatom) tragen, bei 1670, 1630, 1610, 1590 und 1580 K absorbieren; hingegen gehören Substanzen, deren Substituenten kein Heteroatom aufweisen, zum zweiten Absorptionstyp (siehe Tab. 1!).

Diese Abhängigkeit der Bandenlage ließe sich auf Grund folgender Überlegungen erklären: a) Bei Vorhandensein von Heteroatomen mit einsamen Elektronenpaaren wird die intermolekulare Brückenbildung zwischen der Carbonylgruppe am C-2 und der Hydroxylgruppe in Position 4 erschwert, da als Konkurrenzreaktion eine intramolekulare Assoziation zwischen dem Heteroatom und der OH-Gruppe auftritt.

Ein Substituent ohne Heteroatom nimmt keinen Einfluß auf die intermolekulare Brückenbildung, wodurch eine den enolisierten 1,3-Diketonen analoge Frequenzlage aufscheinen muß; b) den beiden beobachteten Absorptionstypen könnten auch zwei verschiedene Strukturen

(2-Oxo-4-hydroxy- bzw. 2-Hydroxy-4-oxocarbostyryl) zugrunde liegen. Deshalb scheint eine genaue Untersuchung der Carbonylfrequenz und damit die Zuordnung der 4-Hydroxy-3-R-carbostyryle zu einer 2- oder 4-Oxoform nötig.

Die einzige Möglichkeit zur Unterscheidung der Strukturen besteht in der Zuordnung der Oxogruppe zu einem α - oder γ -Pyridon. Für diese Substanzklassen sind die Absorptionsbereiche aus der Literatur bekannt, und zwar wird

Tabelle 1. 3-substituierte 4-Hydroxycarbostyryle

Substituent (in 3)	C=O, — C=C— u. Aromatabsorptioenen
3-Hydroxy	1670, 1630, 1610, 1580
3-Methoxy	1660, 1630, 1615, 1580
3-Äthoxy	1660, 1630, 1615, 1570
3-Nitro	1670, 1620, 1610
3-Brom	1660, 1650, 1600
3-Chlor	1655, 1630, 1610, 1600
3-Jod	1680, 1630, 1590
3-Morpholino	1640, 1610, 1580
3-p-OH-Phenyl	1640, 1620, 1600, 1580
3-Phenyl	1640, 1600, 1570
3-Methyl	1650, 1600, 1560
3-Äthyl	1650, 1600, 1560
3-Isopropyl	1650, 1600, 1550
3-Benzyl	1640, 1600, 1550
3-p-Chlorbenzyl	1640, 1600, 1560
3-Cyan	1650, 1600, 1560
3-H	1670, 1630, 1610, 1590, 1550

von *Mason*¹, *Katritzky*² und *Nakanishi*³ für das α -Pyridon eine C=O-Frequenz von 1690 bis 1650 K angegeben, für das γ -Pyridon nennen *Mason*¹ und *Nakanishi*³ eine solche von 1650 bis 1630 K. *Katritzky*⁴ und *Bellamy*⁵ hingegen ordnen der Absorption zwischen 1650 und 1630 K — im Gegensatz zu den beiden letzteren Autoren — eine C=C-Doppelbindung zu und erwarten die Carbonylabsorption bei 1550 bis 1530 K.

Die Festlegung der Carbonylfrequenz ist mit Hilfe der von *Katritzky*⁴ und *Bellamy*⁵ vorgeschlagenen Methode (Verwendung der unterschiedlichen Dipolkräfte des Lösungsmittels) erfolgt. Es ergeben sich für die beiden Strukturtypen mittlere Carbonyllagen über 1650 K, woraus sich eine Zuordnung zur

¹ *S. F. Mason*, J. chem. Soc. **1957**, 4874.

² *A. R. Katritzky*, Physical Methods in Heterocyclic Chem., S. 259, Vol. II, Acad. Press 1963.

³ *K. Nakanishi*, Infrared Absorption Spectr., S. 52 und S. 207, Holden Day Inc. 1962.

⁴ *A. R. Katritzky* und *R. A. Jones*, Spectrochim. Acta [London—New York] **17**, 64 (1961).

⁵ *L. J. Bellamy* und *P. E. Rogasch*, Spectrochim. Acta **16**, 30 (1960).

2-Oxoform ableiten läßt. Das gleichzeitige Vorhandensein einer 4-Hydroxygruppe sowie eines Chinolingerüsts bedingt gegenüber den einfachen Pyridonen eine leichte Frequenzverminderung (*Price*⁶), womit die Zuordnungsannahme erhärtet wird.

Diskussion der einzelnen Absorptionsbereiche

3300 K bis 2000 K

Die Wasserstoffbrückenabsorption zeigt das typische Bild eines enolisierten 1,3-Diketons, und zwar einen starken und breiten Absorptions-

Tabelle 2.

Solvens	3-Benzyl-4-hydroxycarbostyryl			3-Methoxy-4-hydroxycarbostyryl			
	C=O	C=C	Arom.	C=O	C=C	Aromat	
Acetonitril	1653	1640	1605	1662	1632	1611	1580
Benzol	1668	1641		1668	1642		
Chloroform	1644	1638	1605	1657	1642	1611	1580
Diäthyläther	1659	1639		1667	1640	1608	1591
Methanol	1641	1640	1603	1642	1640	1610	1576
Dioxan	1662	1640	1608	1660	1639	1615	1577
Tetrahydrofuran	1661	1642	1609	1667	1635	1613	
Dichlormethan	1648	1640	1606	1660	1633	1606	
Max. Abweichung	+ 8,25	+ 2,0		+ 6,8	+ 4,4		
aus d. mittleren Lage	- 12,75	- 2,0		- 19,2	- 5,8		

bereich zwischen 3000 K und 2700 K, dem ein schwacher bei 2000 K folgt. Da auch für die α -Pyridone sehr breite Absorptionsbänder beschrieben werden, läßt sich zunächst nicht feststellen, ob die Absorption von NH- oder OH-Brücken herrührt. Es zeigt sich jedoch, daß bei 1-substituierten 4-Hydroxycarbostyrylen die Wasserstoffbrückenabsorption zwischen 3100 K und 2700 K, und bei 2000 K ohne Änderung auftritt, während bei Blockierung der OH-Gruppe mittels eines Äther- oder Urethanrestes die Intensität der Absorptionsbereiche sehr stark abnimmt. Die NH-Wasserstoffbrücke tritt hier in vielen, relativ schwachen, voneinander getrennten Signalen zwischen 3000 K und 2700 K auf. Daraus folgt, daß bei den Carbostyrylen (starke Absorption zwischen 3000 K bis 2700 K) die OH...O=C-Brücke bevorzugt zu sein scheint.

1700 K bis 1500 K

(Verwendung der Methode von *Bellamy*⁵ und *Katritzky*⁴)

Bei einem Substituenten mit Heteroatom in Stellung 3 absorbiert die Carbonylgruppe zwischen 1670 K und 1650 K (siehe Tab. 2). Alle anderen

⁶ *J. R. Price* und *J. P. Willis*, Austral. J. Chem. **12**, 589 (1959).

Banden müssen den Ringstrettschwingungen zugeordnet werden (1630, 1615, 1590 und 1580 K). Besonders wird dabei auf die Bande bei 1630 K verwiesen, die *Mason*¹ — welcher das unsubstituierte 4-Hydroxycarbostyryl erstmalig vermessen hat — einer γ -Pyridoncarbonylgruppe zuschreibt. Auch die von *Arndt*⁷ angenommene Tautomerie zwischen einer 2-Oxo- bzw. 4-Oxoform in Lösung scheint in den Spektren nicht auf.

Tabelle 3. Substituierte Carbostyryle

	OH, NH	C=O, C=C u. Ringstrettschw.
2-Oxo-3,4-dihydroxy-julolin	3300	1670, 1610, 1590, 1580 vs
2-Oxo-4-hydroxyjulolin	2800—2500	1650, 1630, 1600, 1580, 1540 vs
1-Phenyl-4-hydroxy-2-oxo-carbostyryl	3200—2700	1630, 1600, 1585, 1565
1-Methyl-2-oxo-3-phenyl-4-hydroxycarbostyryl	3200—2800	1620, 1610, 1590, 1560 vs
1-Äthyl-2-oxo-3-methyl-4-hydroxycarbostyryl	3200—2700	1620, 1600, 1560
2-Oxo-3,4-dimethoxy-carbostyryl	3250	1670, 1620, 1580
2-Oxo-3-benzyl-4-acetyl-carbostyryl	3280 3100—2900	1750, 1670, 1600, 1590
2-Oxo-3-benzyl-4-carbanilincarbstyryl	3000 3100—2800	1730, 1665, 1600, 1590, 1530
2,4-Dioxo-3,3-dimethoxy-carbostyryl	3100—2800	1710, 1690, 1680
2,4-Dioxo-3,3-dichlor-carbostyryl	3200—3000	1720, 1710, 1680

Bei einem Substituenten ohne Heteroatom liegt die Carbonylgruppe des Carbostyryls bei 1650 K. Die Absorption bei 1550 K dürfte ihre Ursache in einer starken C=O...HO-Brücke (enolisiertes 1,3-Diketon) haben. Diese Annahme wird durch das Verschwinden der Absorption in gelöstem Zustand bestätigt. (Eine C=O...HO-Absorption in unpolaren Lösungsmitteln scheint infolge zu geringer Löslichkeit der 4-Hydroxycarbostyryle nicht auf.) Die Bande bei 1600 K wird von den Ringstrettschwingungen hervorgerufen. Gleichzeitig stützt die Vermessung der Substanzen in verschiedenen Lösungsmitteln die Annahme, daß die variierenden Absorptionstypen durch Behinderung der Brückenbildung entstehen. Die in KBr unterschiedlichen Spektren erweisen sich in Lösung als *einem* Typ zugehörig (C=O 1660 K, C=C 1640 K, Aromat 1600 K). Auch die Vermessung in der Schmelze zeigt die gleichen Banden.

⁷ F. Arndt, L. Ergener und O. Kullu, Chem. Ber. **86**, 951 (1953).

In 1-Stellung substituierte Carbostyryle absorbieren in KBr im Bereich von 1630, 1605, 1590, 1570 und 1560 K, wobei die Bande bei 1560 K besonders hervortritt und das typische Aussehen einer C=O...HO-Absorption hat (s. Tab. 3). Der Bande bei 1630 K kann eine C=C-Streckschwingung zugeordnet werden. Eine Aufnahme in verschiedenen Lösungsmitteln zeigt die Carbonylgruppe bei 1640 K, die starke Absorption bei 1560 K verschwindet (s. Tab. 4). Dadurch kann auch für diese Substanzklasse aus den Lösungsmittelspektren eine eindeutige Zuordnung zur 2-Oxostruktur abgeleitet werden.

Tabelle 4. 1-Methyl-3-äthyl-4-hydroxycarbostyryl

Solvens	C=O	C=C	Aromat	C=O...HO
Methanol	1633	1616	1595	
Tetrahydrofuran	1640	1621	1580	
Dioxan	1642	1621	1603	
Diäthyläther	1642	1622	1602	
Chloroform	1646	1618	1592	
Benzol	1642	1618	1602	
Dichlormethan	1642	1620	1600	
KBr		1620	1600	1560
Max. Abweichung	+ 5,0	+ 2,3		
a. d. mittleren	— 8,0	— 3,4		
Lage				

Beim Ersatz der OH-Gruppe in 4-Stellung durch einen Äther- oder Urethanrest ändert sich die Carbonylfrequenz um + 10 bis + 20 K. Banden, die von der Enolstruktur herrühren, fehlen. Ist die Verbindung in 3-Stellung disubstituiert, so treten die Carbonylabsorptionen bei 1720, 1690 und 1680 K als starke Banden auf.

1500 K bis 700 K

In diesem Bereich findet sich eine Anzahl von Banden, die vom Gerüst abzuleiten sind. Besonders lagekonstant ist dabei die OH-wagg-Schwingung, die als breites V-förmiges Signal bei 890 K bis 870 K auftritt und immer von einer scharfen Aromatenbande begleitet ist. Von den übrigen Banden sind die (nach *Randall*⁸ und *Mecke*⁹) der N—C-Konfiguration entspringenden bei 1290 K und 1200 K als lagekonstant zu erwähnen. Bei ca. 1050 K, 1100 K und 1150 K erfolgt die Absorption des Phenylkerns, welche im Verein mit den oben zitierten Banden als Charakteristikum für die Substanzklasse gewertet werden kann.

(Soferne nicht anders vermerkt, kamen die Proben als KBr-Preßlinge zur Vermessung.)

⁸ H. M. Randall, R. G. Fowler, J. R. Dangle und N. Fuson, *Infrared Determin. of Org. Structures*, S. 48, Van Nostrand 1949.

⁹ R. Mecke und R. Mecke, *Chem. Ber.* **89**, 343 (1956).