

## Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit charakteristischer IR-Absorptionen, 9. Mitt.:

Zur Tautomerie des „o-Hydroxymandelsäurelactons“

Von

**H. Sterk, Th. Kappe und E. Ziegler**

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie  
der Universität Graz

(Eingegangen am 17. Juli 1968)

Die Abhängigkeit der Struktur des „o-Hydroxymandelsäurelactons“ von Lösungsmittel und Temperatur wird mit Hilfe IR- und NMR-spektroskopischer Methoden nachgewiesen.

The temperature and solvent dependence of the structures of 2-hydroxymandelic acid lactone and dioxindole have been shown by IR and NMR spectroscopy.

Vor kurzem haben *Howe* und Mitarb.<sup>1</sup> auf Grund der Umsetzungen des o-Hydroxymandelsäurelactons mit Phenylhydrazin sowie mit o-Phenyldiamin für das Lacton an Stelle der von *Ladenburg*<sup>2</sup> angenommenen 2,3-Dihydro-3-hydrobenzo[*b*]furan-2-on-Struktur (**1b**) die eines 2,3-Dihydro-2-hydroxybenzo[*b*]furan-3-ons (**1a**) postuliert.

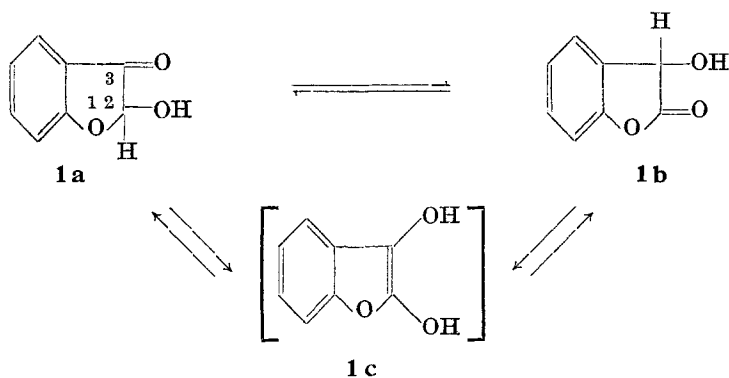
*Th. Kappe* u. a.<sup>3</sup>, die das Mandelsäurelacton unter Umgehung des langwierigen klassischen Syntheseweges<sup>2</sup> aus  $\omega$ -Dichlor-o-hydroxyacetophenon durch Umsetzen mit Morpholin dargestellt haben, konnten zeigen, daß der bei der Reaktion auftretenden Vorstufe die Struktur eines 2-Morpholino-3-oxo-2,3-dihydrobenzofurans zuzuschreiben ist. Die mittels Schmelzpunkt bewiesene Identität des durch Hydrolyse der Morpholinverbindung erhaltenen Mandelsäurelactons mit dem *Ladenburg*schen Körper veranlaßte die

<sup>1</sup> *R. Howe, B. S. Rao und H. Heyneker*, J. chem. Soc. [London] **1967**, 2510.

<sup>2</sup> *K. Ladenburg, K. Folkers und R. T. Major*, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1292 (1936).

<sup>3</sup> *Th. Kappe, E. Lender und E. Ziegler*, Mh. Chem. **99**, 990 (1968).

Autoren<sup>3</sup>, nach erfolgter Abspaltung des Morpholinrestes eine Protonenwanderung unter Ausbildung der Lactolform (**1b**) anzunehmen.



Der Versuch, die Möglichkeit der Protonenwanderung am Mandelsäurelacton aufzuzeigen und das Auftreten von verschiedenen Strukturen nachzuweisen, ist Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

Zur Feststellung tautomerer Formen dienen — wie auch in vorangegangenen Abhandlungen<sup>4, 5</sup> — IR- und NMR-spektroskopische Untersuchungen bei verschiedenen Temperaturen.

Die IR-spektroskopische Vermessung des o-Hydroxymandelsäurelactons in Bromoform hat bei Temperaturerhöhung neben der Bande bei 1720 K, welche für die 2,3-Dihydro-2-hydroxybenzo[b]furan-3-on-Struktur (**1a**) charakteristisch ist, eine neue Absorption bei 1810 K ergeben. Diese muß auf Grund der hohen Frequenz eindeutig der 2,3-Dihydro-3-hydroxybenzo[b]furan-2-on-Form (**1b**) zugehören (vgl.<sup>6, 7</sup>). Beim Abkühlen verschwindet diese Bande weitgehend und tritt bei neuerlichem Erwärmen wieder auf. Eine Zersetzung in Bromoform ist daher ausgeschlossen. Die nicht völlige Rückkehr in den Ausgangszustand beim Abkühlen spricht für die Stabilität der Lactolform (**1b**) in diesem Lösungsmittel. Auch das NMR-Spektrum zeigt bei Temperaturerhöhung markante Veränderungen, die nur durch Annahme unterschiedlicher Carbonylgruppenpositionen erklärbar sind. So tritt z. B. das Proton von Position 2 (**1a**), 5,8 ppm, dessen Intensität mit steigender Temperatur abnimmt, bei tieferem Feld auf als das in Position 3 (**1b**), 5,55 ppm, welches bei etwa 60° erscheint und durch Temperaturerhöhung eine Verstärkung erfährt. Des weiteren verschwinden die Signale des Kernprotons 4 bei 7,7 ppm —

<sup>4</sup> H. Sterk, 6. Mitt.: Mh. Chem. **99**, 1764 (1968).

<sup>5</sup> H. Sterk, 7. Mitt.: Mh. Chem. **99**, 1770 (1968).

<sup>6</sup> L. J. Bellamy, Infrared spectra of complex Molecules, S. 179; Methuen 1964.

<sup>7</sup> D. M. S.-Kartei Nr. 7151.

hervorgerufen durch die C=O-Gruppe in Stellung 3 — und treten bei 7,2 ppm wieder auf (vgl. z. B. <sup>8</sup>!).

Das Vorhandensein der Endiolstruktur (**1c**) kann nicht nachgewiesen werden, es ist jedoch anzunehmen, daß diese Form die intermediäre Zwischenstufe beim Übergang der Oxofornen darstellt. In Dimethylsulfoxid und anderen polaren Solventien tritt keine Tautomerisierung auf. Möglicherweise ist in diesen Lösungsmitteln der Doppelbindungscharakter der C=O-Gruppe so bevorzugt, daß die zwischenzeitliche Bildung der Endiolstruktur (**1c**) nicht stattfinden kann (s. Tab. 1!).

Tabelle 1. Prozentuelle Abhängigkeit der verschiedenen o-Hydroxymandelsäurelactonformen von der Temperatur, ausgewiesen durch:

°C	IR		NMR	
	<b>1a</b> C=O (3-Stell.) 1720 K	<b>1b</b> C=O (2-Stell.) 1810 K	<b>1a</b> H (2) 5,80 ppm	<b>1b</b> H (3) 5,55 ppm
20	100	—	100	—
60	75	25	70	30
90	25	75	20	80
100	5	95	—	100

Eine gewisse Stütze für die Annahme einer Endiolzwischenstufe bei der Tautomerisierung von **1a** zu **1b** bringt die Tatsache, daß beim „Trimethyldioxindol“ (**2a**) eine Endiolform (**2c**) nachweisbar ist. Im IR-Spektrum von **2a** in CHBr<sub>3</sub> verschwindet bei Temperaturerhöhung die Bande bei 1700 K, an ihrer Stelle wird die Absorption bei 1620 K (**2c**) verstärkt. Das NMR-Spektrum läßt bei steigenden Temperaturen neben geringen Änderungen im Aromatenteil das Abnehmen der integralen Intensität des CH-Signals (5,3 ppm) sowie die Zunahme des OH-Signals erkennen (die proz. Verschiebung zeigt Tab. 2 auf). Zu starke Temperaturerhöhung führt unter Dehydrierung zur Ausbildung des „Trimethylenisatins“. In *DMSO* ist auch hier keine Strukturisomerisierung beobachtbar.

Die NMR-spektroskopische Vermessung des unsubstituierten Dioxindols selbst war wegen seiner Schwerlöslichkeit nicht möglich. IR-spektroskopische Untersuchungen in Bromoform bei variablen Temperaturen lassen vermuten, daß eine teilweise Umwandlung der Oxindolform in die Indoxylform eintritt. Durch die große Ähnlichkeit der beiden Spektren (die Unterscheidung stützt sich nur auf die Intensität der Bande bei 1620 K<sup>9</sup>) sowie durch die ab 110° einsetzende Isatinbildung ist eine eindeutige Klärung nicht möglich. Die hierzu in Tab. 2 angeführten integralen Absorptionen mit ihren Änderungen bei steigender Temperatur lassen jedoch auf eine teilweise Protonenwanderung schließen.

<sup>8</sup> E. Ziegler, P. Fritz und Th. Kappe, unveröffentlicht.

<sup>9</sup> B. Witkop und A. Ek, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5664 (1951).

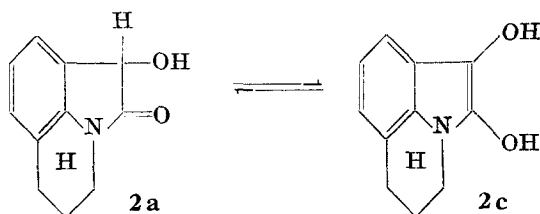


Tabelle 2. Temperaturabhängige Tautomerie von Dioxindol und „Trimethyldioxindol“

° C	„Trimethyldioxindol“ Ausbildung der Endiolform bei Temperaturerhöhung			Dioxindol Änderung des Verhältnisses C=O zu C=C bei Tempera- turerhöhung (s. 9)		
	IR		NMR	IR		
	Integr. 1700 K	Absorpt. 1610 K	% H (3) 5,30 ppm	Integr. 1720 K	Absorpt. 1620 K	
20	1180	90	100	1400	60	
80	1100	120	70	1300	90	
100	1030	170	50	1230	140	

Nach den IR- und NMR-spektroskopischen Befunden kann zusammenfassend festgestellt werden, daß das *o*-Hydroxymandelsäurelacton bei tiefen Temperaturen sowie in polaren Lösungsmitteln wohl in der von *Howe*<sup>1</sup> formulierten Struktur **1a** vorliegt, die Verbindung kann jedoch in unpolaren Solventien bei Temperaturerhöhung in der 2-Oxoform **1b** in Erscheinung treten. Ein ähnliches Verhalten läßt sich für das Dioxindol annehmen, während beim „Trimethyldioxindol“ Temperaturerhöhung zur Ausbildung der hier stabilen Endiolform führt.

Die IR-Spektren sind auf einem Perkin Elmer 421-Spektralphotometer, die NMR-Spektren auf einem Varian A 60 A aufgenommen worden.