

Wasserstoffbrückenbindungen im 7-Azaindol und im 1-Azacarbazol

P. Stäglich und M. Zander

Laboratorium der Rütgerswerke AG, Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **31 a**, 1391–1393 [1976]; eingegangen am 24. September 1976)

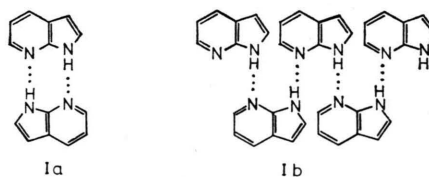
Hydrogen Bonding in 7-Azaindole and 1-Azacarbazole

Infrared spectra of 7-azaindole, 1-azacarbazole, and their N-deuterated species have been measured in the solid state and in solution. Complicated band splitting observed in the region of 3000 cm^{-1} is explained by interaction of the N–H stretching vibrations of the cyclic dimers with different overtone and combination vibrations due to Fermi resonance.

Es ist bekannt, daß Verbindungen mit der Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken in den Schwingungsspektren Erniedrigung der Frequenz, Intensitätszunahme und Verbreiterung der Banden der OH- bzw. NH-Valenzschwingung zeigen¹. Manchmal wird auch das Auftreten einer komplizierten Feinstruktur beobachtet^{2,3}; hierfür sind mehrere Erklärungen vorgeschlagen worden, die z. B. bei Bellamy und Rogasch² diskutiert werden.

Die erwähnten Erscheinungen sind bei den von uns untersuchten Verbindungen 7-Azaindol (I) und 1-Azacarbazol (II) besonders ausgeprägt (Abbildung 1). Bei den zwischen $3200 - 2400\text{ cm}^{-1}$ auf-

tretenden stark strukturierten Banden können allenfalls einige schwache Schultern im Bereich von 3100 bis 3000 cm^{-1} auf CH-Valenzschwingungen zurückgeführt werden. Das Vorliegen unterschiedlicher Assoziatformen, z. B. von Dimeren und kettenförmigen Assoziatformen (Ia resp. Ib) ist unwahrscheinlich.



Das Erscheinungsbild der Spektren ist bei Messung der Substanzen in CCl_4 - oder CS_2 -Lösung nämlich dasselbe wie bei Aufnahme des KBr-Preßlings,

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. M. Zander, Rütgerswerke AG, D-4620 Castrop-Rauxel.

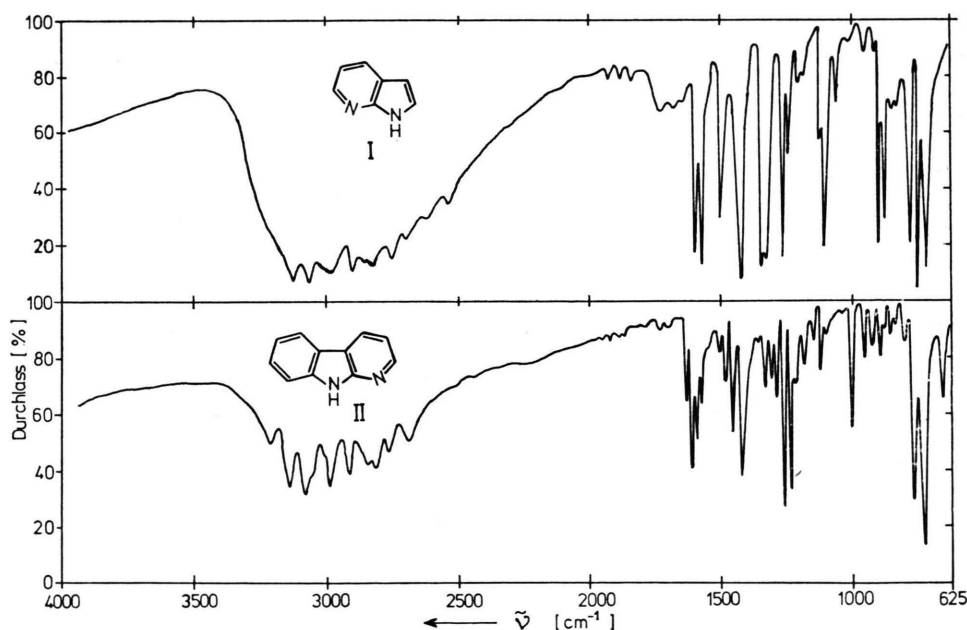


Abb. 1. IR-Spektren von 7-Azaindol (I) und 1-Azacarbazol (II) in KBr.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nur daß bei zunehmend verdünnter Lösung die breite strukturierte Bande an Intensität verliert und dafür bei 3400 cm^{-1} die NH-Valenzschwingung des Monomeren hervortritt. Unterschiedliche Assoziatformen würden i. a. Energieunterschiede aufweisen und damit eine ungleichmäßige Intensitätsminderung der den einzelnen Formen zuzuordnenden Absorptionen bei Verdünnung der Lösung erwarten lassen, was nicht beobachtet wird. Der Befund, daß die Assoziatbanden auch in 10^{-3} molarer Lösung noch fast die Hälfte ihrer ursprünglichen Intensität besitzen, läßt darauf schließen, daß ein recht stabiles Assoziat vorliegt. Das folgt übrigens auch schon aus der außerordentlich niedrigen Lage der Bandenzentren ($<3000\text{ cm}^{-1}$). Offensichtlich handelt es sich um Dimere gemäß Formel Ia. Ein kettenförmiges Assoziat wäre bei (II) schon aus sterischen Gründen ungünstig, da eine planare Anordnung nicht möglich ist.

Solche cyclischen Dimeren können bekanntlich in Carbonsäuren³, Amidinen⁴, Lactamen^{2,5} und ihren Thioanaloge^{2,6-8} auftreten. Die geometrischen Gegebenheiten entsprechen bei (I) und (II) ganz den obengenannten Verbindungen; offenbar liegen keine Messungen der Bandenaufspaltung an cyclischen Dimeren mit NH...N-Brücken vor. In einigen Fällen konnte die Bandenstrukturierung durch Fermi-Resonanz der NH- bzw. OH-Valenzschwingungen mit Ober- und Kombinationsschwingungen erklärt werden^{2,9}. Dies halten wir auch bei unseren Verbindungen für die zutreffende Deutung. Wir haben in

Tab. 1. Bandenlagen im Bereich der NH- und CH-Valenzschwingungen von Azaindol (I).

Beobachtete Banden (KBr) (cm^{-1})	Zuordnung (cm^{-1})
3190 sh	$2 \cdot 1600 = 3200$
3170 sh	$2 \cdot 1584 = 3168$
3125 s	$1584 + 1542 = 3126$
3070 s	$1600 + 1475 = 3075$
3020 s	$1600 + 1420 = 3020$
2980 s	$2 \cdot 1497 = 2994$
2910 s	$1497 + 1420 = 2917$
2855 s	$2 \cdot 1420 = 2840$
2820 s	$1497 + 1331 = 2828$
2750 s	$1497 + 1250 = 2747$
2680 ms	$2 \cdot 1344 = 2688$
	$1344 + 1331 = 2675$
2620 ms	$1344 + 1276 = 2620$
2545 m	$2 \cdot 1276 = 2552$
2450 w	$1344 + 1104 = 2448$
2400 vw	$1276 + 1120 = 2396$

Tab. 2. Bandenlagen im Bereich der NH- und CH-Valenzschwingungen von Azacarbazol (II).

Beobachtete Banden (KBr) (cm^{-1})	Zuordnung (cm^{-1})
3240 vw, sh	$1630 + 1605 = 3235$
3210 m	$2 \cdot 1605 = 3210$
3140 s	$2 \cdot 1574 = 3148$
3080 s	$1630 + 1457 = 3087$
3065 sh	$1605 + 1457 = 3062$
3055 sh	$1574 + 1482 = 3056$
3040 sh, vw	$1630 + 1418 = 3048$
3015 sh, vw	$1589 + 1418 = 3007$
2990 s	$1574 + 1418 = 2992$
2912 s	$2 \cdot 1457 = 2914$
2850 s	$1574 + 1275 = 2849$
2830 s	$2 \cdot 1418 = 2836$
2770 m	$1457 + 1310 = 2767$
2750 sh	$1482 + 1275 = 2757$
2690 m	$2 \cdot 1345 = 2690$
2590 vw	$1589 + 998 = 2587$
2530 vw	$1310 + 1220 = 2530$

Tab. 3. Bandenlagen im Bereich der ND-Valenzschwingungen von Azaindol (I), N-deutert, 10^{-1} m Lösung in CCl_4 .

Beobachtete Banden (CCl_4) (cm^{-1})	Zuordnung (cm^{-1})
2600 m	$1593 + 1108 = 2601$
2560 m	$2 \cdot 1280 = 2560$
2440 w	$1280 + 1178 = 2458$
2350 m	$1280 + 1065 = 2345$
2325 vw	$1418 + 900 = 2318$
2290 s	$1178 + 1112 = 2290$
2270 s	$1178 + 1084 = 2262$
2225 m	$2 \cdot 1112 = 2224$
2175 w	$2 \cdot 1084 = 2168$
2130 w	$2 \cdot 1065 = 2130$

Tab. 1 und 2 die gemessenen Wellenzahlen der Teilbanden zusammen mit ihrer möglichen Interpretation angegeben. — Bei Deuterierung des am N sitzenden Protons ist eine starke Verschiebung der NH-Valenzschwingung, jedoch nur eine geringere der übrigen Fundamentalschwingungen zu erwarten. Dadurch sollte die Fermi-Resonanz eventuell aufgehoben werden. Wie Abb. 2 zeigt, sind bei deuteriertem I aber auch die ND-Valenzschwingungen breit und stark aufgespalten. Bei näherer Untersuchung zeigt sich, daß hier ebenfalls Ober- und Kombinationsschwingungen zu Fermi-Resonanz Anlaß geben können (Tabelle 3).

Obwohl Fermi-Resonanz eine angemessene Erklärung unserer Beobachtungen bietet, sind zwei

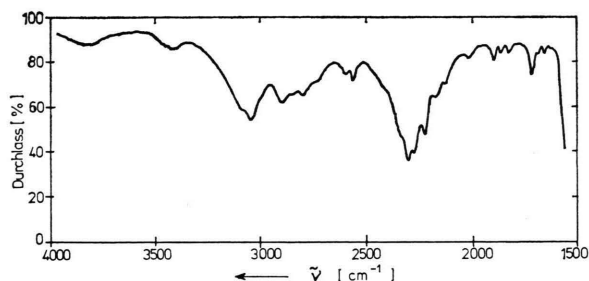


Abb. 2. IR-Spektrum von N-deutertem 7-Azaindol (I) in 10^{-1} m CCl_4 -Lösung.

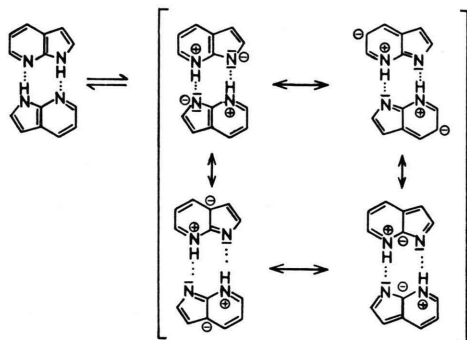
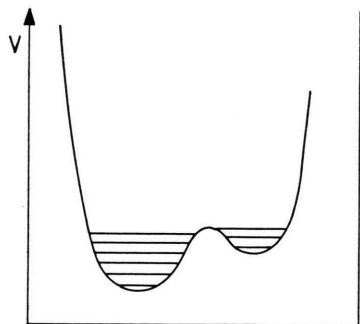


Abb. 3. Potentialkurvenschema beim Vorliegen von zwei tautomeren Formen im 7-Azaindol-Dimeren (Formeln).

andere Ursachen für die Bandenaufspaltung nicht völlig auszuschließen. — Es wäre beispielsweise denkbar, daß sich das Proton in einem Potential mit zwei Minima bewegt, die den möglichen beiden

tautomeren Formen des Dimeren entsprechen (Abb. 3), und daß zwischen den Mulden ein Tunneln des Protons stattfindet¹⁰. Diese Hypothese verliert jedoch an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, daß die tautomere Form trotz Mesomeriestabilisierung infolge der in den Grenzformeln auftretenden Ladungen energetisch wesentlich ungünstiger sein dürfte¹¹. — Im Falle der Essigsäuredimeren ließen sich Intensitäten und Bandenlagen quantitativ in befriedigender Weise unter der Annahme simulieren, daß die OH-Valenzschwingung mit der $\nu\text{OH} \dots \text{O}$ -Schwingung koppelt³. Ob dieses Modell auch bei unseren Verbindungen anwendbar ist, muß eingehenderen Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Experimentelles

Substanzen

7-Azaindol und 1-Azacarbazol stammten aus der Sammlung des spektroskopischen Labors der Rütgerswerke. Ihre Reinheiten waren unter anderem durch Gaschromatographie geprüft.

Messungen

Für die Aufnahme der IR-Spektren standen die Geräte Perkin-Elmer 21 und 257 zur Verfügung. Die Verbindungen wurden in Festsubstanz als KBr-Preßlinge vermessen. Lösungen in CCl_4 und CS_2 (Uvasole der Fa. Merck) wurden in folgenden Konzentrationen und Schichtdicken aufgenommen:

- I: $c = 10^{-1}$ m, $d = 0,5$ mm,
 $c = 10^{-2}$ m, $d = 5$ mm,
 $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m, $d = 20$ mm;
 II: $c = 10^{-2}$ m, $d = 5$ mm,
 $c = 2 \cdot 10^{-3}$ m, $d = 20$ mm.

Austausch von H gegen D erfolgte durch mehrfach wiederholtes Schütteln der CCl_4 - bzw. CS_2 -Lösung mit D_2O .

Den Herren J. Buchholz und K. Wawrzyniak danken wir für ihre wertvolle Hilfe bei der Durchführung der Messungen.

¹ S. N. Vinogradov u. R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand, New York 1971.

² L. J. Bellamy u. P. E. Rogasch, *Proc. Roy. Soc. London* **257**, 98 [1960].

³ J. L. Leviel u. Y. Marechal, *J. Chem. Phys.* **24**, 1104 [1971].

⁴ K. Itoh u. T. Shimanouchi, *J. Mol. Spectrosc.* **42**, 86 [1972].

⁵ H. E. Hallam u. C. M. Jones, *J. Mol. Structure* **1**, 413 [1967].

⁶ R. Mecke u. H. Spiessacke, *Chem. Ber.* **89**, 1110 [1956].

⁷ W. Walter, E. Schaumann u. K. J. Reubke, *Angew. Chem.* **80**, 448 [1968].

⁸ H. E. Hallam u. C. M. Jones, *J. Chem. Soc. London (A)* **1969**, 1033.

⁹ M. Beer, H. D. Kessler u. G. B. B. M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **29**, 1097 [1958]; T. Miyazawa, *J. Mol. Spectrosc.* **4**, 168 [1960].

¹⁰ C. G. Cannon, *Spectrochim. Acta* **10**, 341 [1958].

¹¹ Im 1. Singulettanregungszustand liegen jedoch offenbar umgekehrte Verhältnisse vor: V. J. Pechenaya u. V. J. Danilov, *Chem. Phys. Lett.* **11**, 539 [1971].