

Über die IR-Spektren ungesättigter N-heterocyclischer Verbindungen

I. Mitt.: Chinoxalin und Derivate

Von H.-H. PERKAMPUS und A. RODERS

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Hannover
(Z. Naturforschg. 15 b, 1—4 [1960]; eingegangen am 21. Oktober 1959)

Auf Chinoxalin und 17 Derivate dieser Verbindung werden die Regelmäßigkeiten, die im Bereich der nicht-ebenen C—H-Deformations-Schwingungen in Abhängigkeit von der Zahl der Substituenten am Benzolkern aufgestellt worden sind, angewandt. Es zeigt sich, daß auch diese Verbindungsklasse diesem Schema eingefügt werden kann.

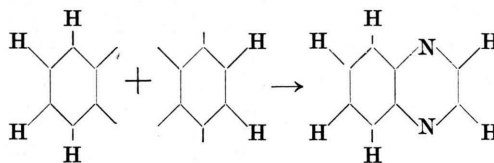
Eingehende Untersuchungen über die IR-Spektren N-heterocyclischer Verbindungen sind bisher nur vereinzelt ausgeführt worden. Im Zusammenhang mit spektroskopischen Untersuchungen im UV und Sichtbaren an N-heterocyclischen Verbindungen schien es uns daher von Interesse, auch die IR-Spektren derartiger Verbindungsklassen zu studieren.

Die Schwierigkeiten, die bei vielatomigen Molekülen einer exakten Zuordnung und Deutung der beobachteten Banden entgegenstehen, werden verständlicherweise bei Einführung eines oder zweier Stickstoffatome nicht geringer, da im allgemeinen mit diesem Einbau auch eine Symmetrieänderung verbunden ist. Beziehen wir uns im vorliegenden Fall auf den entsprechenden aromatischen Grundkörper, so gelangen wir von der Punktgruppe D_{2h} des Naphthalins, nach Einbau der beiden Stickstoffatome an den Stellen 1 und 4 des Naphthalinmoleküls, zum Chinoxalin mit der Punktgruppe C_{2v} . Gleichzeitig ist hiermit eine entscheidende Änderung der Anzahl der Schwingungsrasen verbunden. Für die Punktgruppe D_{2h} des Naphthalins resultieren aus den zwei möglichen Schwingungsrasen A und den sechs möglichen Schwingungsrasen B bei 48 zu erwartenden Normalschwingungen 20 ir-aktive Normalschwingungen¹, während beim Chinoxalin mit der Punktgruppe C_{2v} aus zwei A- und zwei B-Rassen von 42 zu erwartenden Normalschwingungen 35 ir-aktiv sind. Diese Verhältnisse werden noch ungünstiger und unübersichtlicher, wenn zusätzlich Substitutionseinflüsse berücksichtigt werden sollen. Aus diesem Grunde ist die Untersuchung der IR-Spektren derartiger Verbindungsklassen nur immer

in kleinen Schritten und fast ausschließlich experimentell durchführbar.

Die bisherigen Untersuchungen am Chinoxalin und 17 Derivaten dieser Verbindung zeigen nun, daß innerhalb der zahlreichen zu beobachtenden Banden im Bereich bis 15μ , entspr. 665 cm^{-1} , zwischen 700 und 900 cm^{-1} für alle Derivate eine gewisse Regelmäßigkeit der Banden in Abhängigkeit von der Stellung der Substituenten zu beobachten ist. Da dies der Bereich ist, in dem die nicht-ebenen C—H-Deformations-Schwingungen des Benzols auf Zahl und Stellung der Substituenten am Benzolkern sehr spezifisch in ihrer Lage ansprechen², liegt es daher nahe, die Substitutions-Regelmäßigkeiten am Benzolkern auf Chinoxalin und seine Derivate anzuwenden. Für mehrkernige aromatische Kohlenwasserstoffe wurde dies vor einiger Zeit bereits mit gutem Erfolg von verschiedenen Autoren durchgeführt^{3,4}.

Bei den N-Heterocyclen zählt das N-Atom als Substituent mit. So ist das Chinoxalin als Kombination eines *ortho*-disubstituierten und eines 1.2.3.4-tetrasubstituierten Benzolkernes aufzufassen:



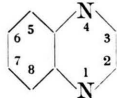
Die Lage und Zahl der nicht-ebenen C—H-Deformations-Schwingungen hängt von der Zahl der freien benachbarten H-Atome des Benzolkernes ab². Für Chinoxalin sind dies im aromatischen Ring 4 und

¹ H. LUTHER, K. FELDMANN u. B. HAMPEL, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 59, 1008 [1955]; H. LUTHER, G. BRANDES, H. GÜNZLER u. B. HAMPEL, 59, 1012 [1955].

² W. BRÜGEL, Einführung in die Ultrarot-Spektroskopie, Darmstadt 1954; L. J. BELLAMY, Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1955.

³ C. G. CANNON u. G. B. M. SUTHERLAND, Spectrochim. Acta [Roma] 4, 373 [1951].

⁴ H. DANNENBERG, U. SCHIEDT u. W. STEIDLE, Z. Naturforschg. 8b, 269 [1953]; H. DANNENBERG u. A. NAERLAND, Z. Naturforschg. 12b, 1 [1957].

Erwartungsbereiche in cm^{-1} , von bis:	Zahl der benachbarten H-Atome pro Ring					weitere Banden
	1	2	3	4	5	
	860–900	800–860 700–750	750–810	735–770	690 730–770	
<i>Chinoxalin</i> 		833(w) 866(vs)		757(vs)		
2-Methyl-	910(m) 886(m)			760(vs)		700(w)
2-Methoxy-	910(s) 870(w)			760(vs)		678(w) 708(m)
2-Chlor-	910(s) 870(s)			762(vs)		790(w) C–Cl
2.3-Dichlor-				762(vs)		787(s) C–Cl
2.3-Dibrom-				762(s)		875(m)
2.3-Dimethyl-				760(vs)		823(s)
2.3-Dimethoxy-				757(vs) 732(m)		821(vw) 890(s)
2.3-Diisopropoxy-				757(vs) 743(w)		846(s)
2.3-Dihydroxy-				755(s)		813(m) 865(s)
1.2.3.4-Tetrahydro-				733(s)		785(w)
1.2.3.4-Tetradeutero-				733(s)		
7-Chlor-1.2.3.4-tetrahydro-	882(w) 902(m)	843(s) 735(vw)				790(s) C–Cl
7-Methyl-	865(s) 887(m)	820(s)				770(w) 786(m)
7-Chlor-	865(s) 887(vs)	827(s) 715(vw)				767(w) ?C–Cl 780(m)
2.3-Diphenyl-				765(vs) } 758(vs) }	695(vs) 727(m)	802(m) 816(m)
7-Methyl-2.3-diphenyl-	885(m)	806(s) 829(s) 752(s)			692(vs) 725(m)	770(s)
7-Chlor-2.3-diphenyl-	880(s)	807(s) 812(m) 833(s) 715(m)			693(vs) 723(w)	766(s) ?C–Cl

Tab. 1. Lage der nicht-ebenen C–H-Deformations-Schwingungen für Chinoxalin und seine Derivate aus den Lösungsspektren.

im Hetero-Ring 2. Diesen Typen entsprechen Banden im Bereich $735 - 770 \text{ cm}^{-1}$ und $800 - 860 \text{ cm}^{-1}$. Beobachtet werden beim Chinoxalin zwei Banden, die sich mit 757 und 866 cm^{-1} gut in die geforderte Gesetzmäßigkeit einfügen.

Die erste Bande, die der *ortho*-Disubstitution des

aromatischen Kernes entspricht, tritt bei allen Derivaten auf, die nur im Hetero-Ring substituiert sind, wie Tab. 1 erkennen läßt, in der die beobachteten Banden der Zahl der freien benachbarten H-Atome zugeordnet sind. Die Intensität dieser Banden ist stark bis sehr stark und ihre Lage ist mit 755 bis

760 cm^{-1} sehr konstant. Beim Tetrahydro- und Tetradeutero-chinoxalin wird diese Bande jedoch bei kleineren Wellenzahlen, und zwar bei 733 cm^{-1} beobachtet; ihre Lage entspricht der eines *ortho*-disubstituierten Benzols, z. B. dem *o*-Xylol.

Monosubstitution im Hetero-Ring läßt eine Bande für ein einzelnes H-Atom im Bereich von 860 bis 900 cm^{-1} erwarten. Die Beispiele in Tab. 1 bestätigen dies. Die beobachteten Banden sind von mittlerer bis starker Intensität.

Substitution am aromatischen sowie am aromatischen und heterocyclischen Ring gleichzeitig ergibt Substitutionstypen, deren Banden sich den jeweiligen Erwartungsbereichen zuordnen lassen, wie aus der Tabelle zu ersehen ist.

Durch Substitution von Phenylgruppen in der 2- und 3-Stellung am Hetero-Ring erhalten wir zusätzlich Banden, die dem Mono-Substitutionstyp entsprechen, d. h. 5 freien benachbarten H-Atomen am Benzolkern. Hierfür ist eine Bande um 690 und eine zweite zwischen 730 und 770 cm^{-1} zu erwarten. Bei den in der Tabelle aufgeführten Beispielen liegt eine Bande bei 693 und eine weitere zwischen 723 und 727 cm^{-1} .

Neben diesen, sich gut in dieses Schema einordnenden Banden, treten aber auch noch Banden auf, die sich nicht einordnen lassen. Bei den Chlorderiva-

ten dürfte es sich dabei um die C-Cl-Valenzschwingung handeln, deren Lage beim 2,3-Dichlor-chinoxalin, im Vergleich zum 2,3-Dibrom-chinoxalin, wo diese Bande fehlt, mit 787 cm^{-1} angegeben werden kann. Ihr entspricht beim 2-Chlor-chinoxalin eine allerdings nur schwache und beim 7-Chlor-1,2,3,4-tetrahydro-chinoxalin eine starke Bande bei 790 cm^{-1} . Bei den anderen Chlorderivaten läßt sich eine entsprechende Zuordnung weniger gut durchführen, da die hier auftretenden zusätzlichen Banden zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind.

Von wenigen Ausnahmen abgesehen sind die zusätzlichen Banden jedoch nur von schwacher bis mittlerer Intensität. Auf diese Tatsache, daß bei mehrkernigen Verbindungen zusätzliche Banden auftreten, die sich nicht in diese Regelmäßigkeiten einfügen, wurde auch von anderen Autoren hingewiesen⁴.

Von den untersuchten Verbindungen waren Chinoxalin, 2-Methyl- und 2,3-Dimethyl-chinoxalin im Handel erhältlich. Die übrigen Chinoxalin-Derivate wurden nach teilweise bekannten Vorschriften dargestellt⁵.

Für die partielle Hydrierung und Deuterierung wurde ein von KELBER⁶ beschriebener Nickelkatalysator benutzt. Hydrierung und Deuterierung erfolgte in alkoholischer Kalilauge mit gasförmigem Was-

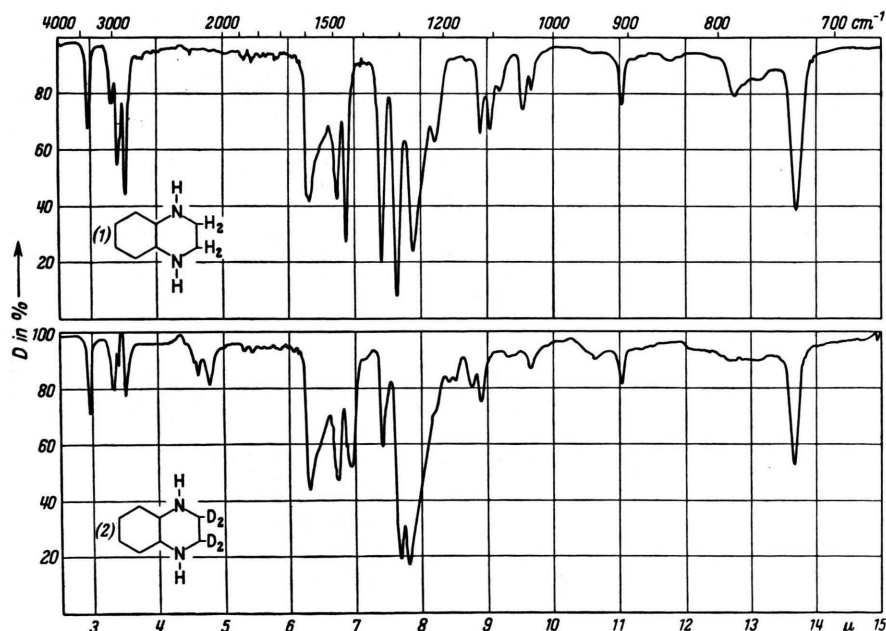
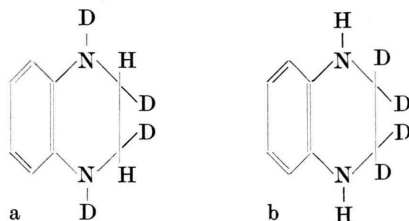


Abb. 1. IR-Spektren von 1,2,3,4-Tetrahydro-chinoxalin (1) und 1,2,3,4-Tetradeutero-chinoxalin (2). Konzentration: 0,05-m.; bis 830 cm^{-1} in CCl_4 , von 830 bis 670 cm^{-1} in Cyclohexan. Schichtdicke: $d=1$ mm.

⁵ Vgl. J. C. E. SIMPSON, Condensed Pyridazine and Pyrazine rings, New York 1953. A. RODERS, Diplomarbeit, Hannover 1959.

serstoff oder Deuterium unter Atmosphärendruck und bei Raumtemperatur.

Hierbei zeigte sich, daß die partielle Deuterierung des Chinoxalins nicht das zu erwartende Produkt a sondern b ergab, wie aus den in Abb. 1 dargestellten IR-Spektren zu folgern ist.



Da nach dieser partiellen Deuterierung eine sehr scharfe N – H-Bande bei 3400 cm^{-1} beobachtet wird, kann man während der Deuterierung einen Austausch des Deuteriums am Stickstoff (s. a) gegen den

Wasserstoff der C – H-Gruppen, wahrscheinlich unter Beteiligung des Lösungsmittels, annehmen, zumal die nach a zu erwartenden C – H-Valenzschwingungen im Gegensatz zum 1.2.3.4-Tetrahydro-chinoxalin in der Intensität stark beeinflußt sind, wie die in Abb. 1 dargestellten Spektren erkennen lassen. Dafür treten aber bei 2100 und 2180 cm^{-1} Banden auf, die ihrer Lage nach auf Grund des Isotopieeffektes einer CD_2 -Gruppe entsprechen ⁷.

Die hier mitgeteilten IR-Spektren wurden mit dem Leitz IR-Spektrographen in Lösung aufgenommen. Als Lösungsmittel diente im Bereich 830 bis $10\,000\text{ cm}^{-1}$ Tetrachlorkohlenstoff und von 670 bis 830 cm^{-1} Cyclohexan.

Herrn Prof. Dr. R. SUHRMANN danken wir für das Interesse an dieser Arbeit und die Bereitstellung des IR-Spektrographen herzlich. Ebenfalls danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die apparative Unterstützung.

⁶ C. KELBER, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 55 [1916]; **50**, 305 [1917]; **57**, 136 [1924].

⁷ Vgl. W. BRÜGEL l. c. ² S. 204 ff.

Die Biogenese der Phenylpropan-Einheit des Fichtenlignins*

Von K. KRATZL und H. FAIGLE

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Wien
(Z. Naturforsch. **15 b**, 4–11 [1960]; eingegangen am 5. November 1959)

$\text{D-Glucose-1-}^{14}\text{C}$ wurde mittels Infusion der Fichte zugeführt. Nach einem oxydativen Abbau des Holzes konnte radioaktives Vanillin gewonnen und damit der Übergang von Glucose in das Lignin nachgewiesen werden. Die Verteilung der Radioaktivität im Vanillinmolekül wurde mit Hilfe spezifischer Abbaureaktionen ermittelt. Die gefundene Aktivitätsverteilung zeigt eine weitgehende Übereinstimmung mit den Ergebnissen, welche für die Bildung von Tyrosin und Phenylalanin in Mikroorganismen gefunden worden sind. Dieser Befund ist eine neue Bestätigung für die Gültigkeit des DAVISschen Schemas bei der Biosynthese der Phenylpropan-Einheit des Lignins.

Bei analog durchgeführten Versuchen mit Natriumacetat- $1\text{-}^{14}\text{C}$ wurde gefunden, daß der Acetylrest in wesentlich geringerem Ausmaß als Glucose zur Bildung von Lignin herangezogen wird. Eine bevorzugte Verwertung des Acetats zum Aufbau der Propanseitenkette konnte nicht festgestellt werden. Diese Ergebnisse lassen sich ebenfalls in das erwähnte Bildungsschema einordnen.

Nach den heutigen Kenntnissen ist Lignin als ein Makromolekül anzusehen, das durch Kondensationsreaktionen aus monomeren, substituierten Phenylpropan-Verbindungen entsteht. Diese Phenylpropan-Verbindungen werden ihrerseits durch eine Reihe enzymatischer Reaktionen aus den Produkten der Assimilation bzw. letzten Endes aus Kohlendioxid gebildet. Verbindungen mit Phenylpropan-Skelett

werden in den verschiedensten biologischen Systemen synthetisiert und sind daher in der Natur weit verbreitet; außer dem Lignin gehören die aromatischen Aminosäuren, einige Alkaloide, die Cumarine, Lignane, Flavonoide u. a. m. dieser Verbindungsklasse an. Die Biosynthese der aromatischen Aminosäuren in Mikroorganismen wurde von DAVIS und Mitarb. ¹ eingehend untersucht. Es gelang, mit Hilfe defizienter Mutanten von *Escherichia coli* und *Neurospora crassa*, unter Mitverwendung von Radiomarkierungsmethoden, einzelne Zwischenstufen der Biosynthese zu identifizieren und somit die Reak-

* Eine Kurzmitteilung über den ersten Teil der vorliegenden Arbeit ist bereits erschienen (K. KRATZL u. H. FAIGLE, Mh. Chem. **90**, 768 [1959].

¹ B. D. DAVIS, Advances in Enzymol. **16**, 247 [1955].