

N-*n*-Caprinyl-imidazol: Die beim Einengen der Benzol-Lösung zurückbleibenden Kristalle wurden aus Essigester in farblosen Nadeln vom Schmp. 62–63° erhalten.

$C_{13}H_{22}ON_2$ (222.3) Ber. C 70.27 H 9.99 N 12.61 Gef. C 70.50 H 9.96 N 13.02

N-*n*-Palmityl-imidazol: Der krist. Rückstand ergab, aus Essigester umkristallisiert, farblose Blättchen vom Schmp. 82.5–83°.

$C_{19}H_{34}ON_2$ (306.4) Ber. C 74.50 H 11.11 N 9.15 Gef. C 74.43 H 11.11 N 9.22

N-Acetyl-1.2.4-triazol: 1.73 g ($1/_{40}$ Mol) 1.2.4-Triazol, das aus Hydrazinsulfat und Formamid dargestellt worden war¹²), wurden mit 0.98 g ($1/_{80}$ Mol) Acetylchlorid in 75 ccm trockenem Benzol 48 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Die filtrierte Benzol-Lösung wurde i. Vak. bei 40° eingengt. Der Rückstand kristallisierte in der Kälte und wurde bei 25° i. Wasserstrahlvak. sublimiert: dicke, durchsichtige Rhomben vom Schmp. 40–42°. Der Dampfdruck der Kristalle ist schon bei Zimmertemperatur so groß, daß sich eine im Vakuumexsiccator über Silikagel aufbewahrte Probe innerhalb kurzer Zeit vollständig verflüchtigt.

$C_4H_5ON_3$ (111.1) Ber. C 43.24 H 4.50 N 37.83 Gef. C 43.13 H 4.59 N 37.66

N-Acetyl-tetrazol: 1.77 g ($1/_{100}$ Mol) Tetrazol-silber wurden mit 0.78 g ($1/_{100}$ Mol) Acetylchlorid in 150 ccm trockenem Benzol 16 Stdn. bei Zimmertemperatur geschüttelt. Nach der Filtration und dem Abdampfen des Benzols blieb eine gelbliche mikrokristalline Masse zurück, die bei 45–50° i. Vak. sublimiert wurde: weiße Prismen vom Schmp. 58–59°.

$C_3H_4ON_4$ (112.1) Ber. C 32.14 H 3.57 N 50.00 Gef. C 32.24 H 3.76 N 49.88

Beispiel für eine präparative Aminolyse: Eine Lösung von 1.1 g *N*-Acetyl-imidazol in 50 ccm trockenem Benzol wurde mit 2 ccm Anilin versetzt. Nach 2stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das Benzol bei 25° i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit 70 ccm 1*n*HCl aufgenommen und die Lösung mit 3×25 ccm kaltem Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Einengen der Chloroform-Lösung erhaltene Rohprodukt lieferte, aus Benzol umkristallisiert, 1.115 g (83% d. Th.) Acetanilid. Mit gleichem Ergebnis wurde auch trockenes Tetrahydrofuran als Lösungsmittel verwendet.

278. Walter Otting: Infrarotspektren reaktionsfähiger *N*-Acyl-Verbindungen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg]

(Eingegangen am 5. Mai 1956)

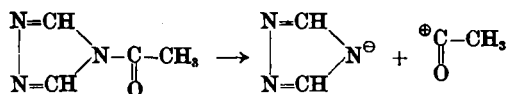
Die Infrarotspektren von *N*-Acetyl-pyrrol, *N*-Acetyl-imidazol, *N*-Acetyl-triazol und *N*-Acetyl-tetrazol zeigen in der angegebenen Reihenfolge eine Zunahme der C=O-Frequenz von 1732 cm⁻¹ auf 1779 cm⁻¹ und eine Abnahme der C–N-Frequenz um etwa 100 cm⁻¹. Dieser Frequenzgang geht der in Richtung auf das *N*-Acetyl-tetrazol zunehmenden Abspaltbarkeit des Acylrestes parallel.

In der vorstehenden Arbeit von H. A. Staab¹⁾ wurde gezeigt, daß die Reaktionsfähigkeit der *N*-Acyl-Derivate stickstoffhaltiger Heterocyclen von den *N*-Acyl-pyrrolen über die *N*-Acyl-imidazole und *N*-Acyl-triazole zu den *N*-Acyl-tetrazolen außerordentlich zunimmt. Für die Hydrolyse in neutraler

¹²⁾ H. H. Strain, J. Amer. chem. Soc. 49, 1996 [1927].

¹⁾ H. A. Staab, Chem. Ber. 89, 1927 [1956], voranstehend.

wäßriger Lösung wurde ein Mechanismus diskutiert, bei dem primär eine Dissoziation in ein Acetyl-Kation und ein heterocyclisches Anion erfolgt, z. B.



Bei der Aminolyse erfolgt die Umsetzung wie auch bei dem Normalfall der alkalischen Amidverseifung nach dem bimolekularen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Typ. Diese Reaktion verläuft um so leichter, je größer der Elektronenmangel am Carbonyl-C-Atom ist. Als Ursache hierfür wurde ein „Elektronensog“ des heterocyclischen Ringes angenommen. Dieser sollte vom Pyrrol über Imidazol und Triazol zum Tetrazol zunehmen, denn Stickstoff ist wegen seiner höheren effektiven Kernladung negativer als Kohlenstoff, so daß beim Ersatz einer CH-Gruppe durch N der „Elektronensog“ in den Ring verstärkt wird. Als Folge hiervon erhöht sich die positive Ladung des Carbonyl-Kohlenstoffs, was bedingt,

daß der mesomere Grundzustand der C=O-Doppelbindung $\text{>C}=\text{O} \leftrightarrow \text{>C}^{\oplus}-\text{O}^{\ominus}$ nach links verschoben wird. Der Doppelbindungscharakter der C=O-Gruppe sollte also vom N-Acetyl-pyrrol bis zum N-Acetyl-tetrazol zunehmen, was sich an einer kurzwelligen Verschiebung der Carbonylbande zeigen muß.

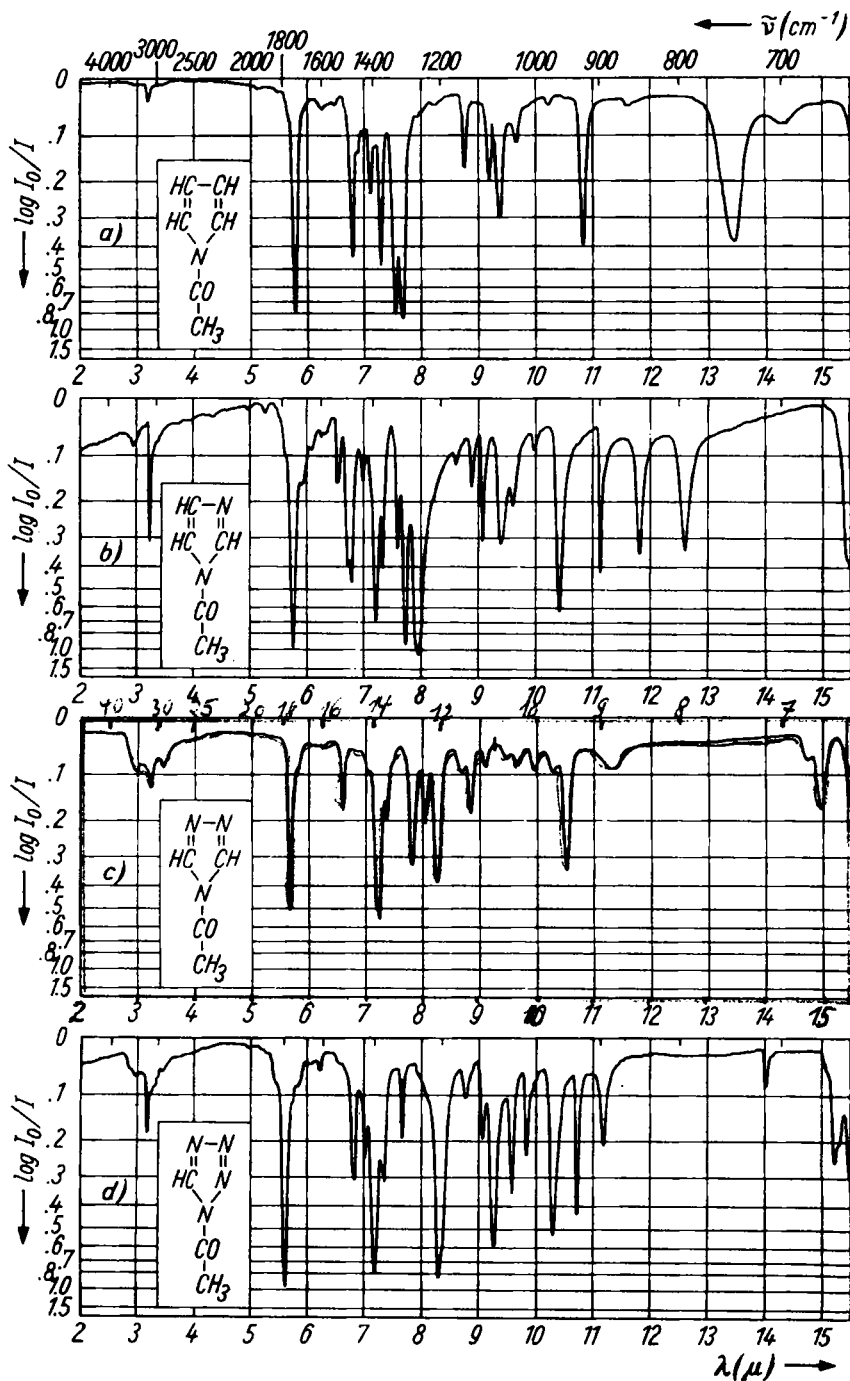
Zur Bestätigung dieser Vermutung wurden die Infrarotspektren von N-Acetyl-pyrrol (I), N-Acetyl-imidazol (II), N-Acetyl-triazol (III) und N-Acetyl-tetrazol (IV) aufgenommen, N-Acetyl-pyrrol als Flüssigkeitsfilm, die drei anderen Substanzen als Kaliumbromid-Preßlinge, um ein durch Lösungsmittelbanden ungestörtes, vollständiges Spektrum zu erhalten (Abbild. 1a–d, s. S. 1942). Der erwartete Frequenzgang der C=O-Bande zwischen 5,6 und 5,8 μ ist deutlich zu erkennen. Um besser vergleichbare Verhältnisse zu schaffen, wurden diese Banden in Lösungsspektren (Tetrachlorkohlenstoff) genau vermessen. Dabei ergaben sich folgende Werte:

	λ (μ)	$\tilde{\nu}$ (cm^{-1})	$\Delta\tilde{\nu}$
N-Acetyl-pyrrol (I)	5.775	1732	15
N-Acetyl-imidazol (II) . . .	5.725	1747	
N-Acetyl-triazol (III)	5.665	1765	18
N-Acetyl-tetrazol (IV)	5.620	1779	

(Im KBr-Preßling liegen die entsprechenden Frequenzwerte um 5–10 cm^{-1} niedriger).

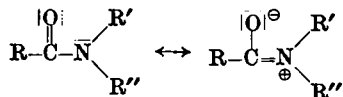
Die Spektren bestätigen also den erwarteten Frequenzgang. Auffallend ist jedoch nicht nur der Frequenzanstieg in der angegebenen Reihe, sondern auch die absolute Höhe dieser Frequenz. Während die C=O-Bande bei N,N-disubstituierten Amiden gewöhnlich in der Nähe von 1650 cm^{-1} (6,06 μ) liegt²⁾, rückt sie bei I bereits in den kurzwelligen Erwartungsbereich gesättigter, offenkettiger Ketone; die Frequenz von IV ist mit derjenigen von 4-Ringketonen vergleichbar.

²⁾ L. J. Bellamy, Ultrarotspektrum u. chem. Konstitution, S. 167; Verlag Dietrich Steinkopff, Darmstadt 1956.



Abbild. 1. IR-Spektren. a) *N*-Acetyl-pyrrol (I); b) *N*-Acetyl-imidazol (II); c) *N*-Acetyl-triazol (III); d) *N*-Acetyl-tetrazol (IV); I als Flüssigkeitsfilm, II, III und IV als Kaliumbromid-Preßlinge

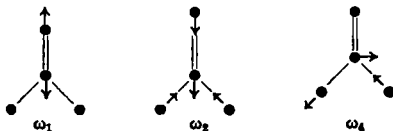
Die Ursache für diese starke Frequenzverschiebung der *N*-Acyl-Fünfringe im Vergleich zu den *N,N*-disubstituierten Amiden liegt in der aromatischen Natur der heterocyclischen Fünfringe. Bei *N,N*-disubstituierten Amiden besteht die Mesomerie



Bei diesen wird das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs anteilig an der C–N-Bindung, die C=O-Doppelbindung also aufgerichtet, was zu einer langwelligen Verschiebung der C=O-Bande führt. Bei den heterocyclischen Fünfringen wird jedoch das einsame N-Elektronenpaar in das Resonanzsystem der Ringe einbezogen, wodurch diese aromatischen Charakter bekommen. Die Ursache für die langwellige Verschiebung der C=O-Bande der *N,N*-disubstituierten Amide fällt damit weg. Die C=O-Frequenz von I (1732 cm^{-1}) liegt nun schon fast in dem Bereich derjenigen gesättigter Ester (1735 bis 1750 cm^{-1})³⁾.

Die Lage der charakteristischen C=O-Frequenz in einem Molekül der Form $\text{X}-\text{C}(=\text{O})-\text{Y}$ ist in erster Linie abhängig von der Kraftkonstanten $f(\text{C}=\text{O})$, da diese groß ist im Vergleich zu $f(\text{C}-\text{X})$ und $f(\text{C}-\text{Y})$, daneben aber auch noch von den Massen X und Y, von den Kraftkonstanten $f(\text{C}-\text{X})$ und $f(\text{C}-\text{Y})$ sowie von dem Winkel X–C–Y. In den vorliegenden Beispielen bleibt die Masse Y konstant (CH_3 -Gruppe), X ebenfalls, wenn man in die Schwingungsgleichung wie üblich die Masse des direkt gebundenen Stickstoffs einsetzt. Doch auch die Masse des ganzen Ringes ändert sich nur so wenig (66–69), daß diese Änderung nicht die Ursache für den Frequenzgang sein kann⁴⁾. Die Kraftkonstante für die Bindung $f(\text{C}-\text{CH}_3)$ wird durch den oben beschriebenen „Elektronensog“ des Ringes in erster Näherung nicht betroffen. Auch der Winkel N–C–C dürfte hierdurch wenig beeinflußt werden. Als Ursache für den Frequenzgang bleiben also Änderungen in den Kraftkonstanten $f(\text{C}=\text{O})$ und $f(\text{C}-\text{N})$.

O. Burkard⁵⁾ hat den Einfluß dieser Größen auf die Höhe der Frequenzen an Zahlenrechnungen für Aceton untersucht und gefunden, daß auf Änderung von $f(\text{C}=\text{O})$ vorwiegend die C=O-Frequenz ω_1 anspricht, ω_4 dagegen überhaupt nicht. Wird nur $f(\text{C}-\text{X})$ variiert, dann ändern sich alle Frequenzen, am stärksten ω_2 und ω_4 . Die Schwingungsbilder⁶⁾ hierfür sind:

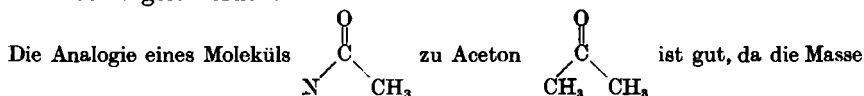


Mit zunehmendem Wert von $f(\text{C}=\text{O})$ wächst ω_1 [$\nu(\text{C}=\text{O})$]. Mit zunehmendem Wert von $f(\text{C}-\text{X})$ wachsen ω_1 , ω_2 und ω_4 . Die Zunahme der Carbonylfre-

³⁾ I. c.³⁾, S. 143.

⁴⁾ K. W. F. Kohlrausch, *Ramanspektren in Hand- u. Jahrbuch der chemischen Physik* 9, VI, S. 103, Abbild. 38. ⁵⁾ Proc. Indian Acad. Sci. 8, 365 [1938]. ⁶⁾ I. c.⁴⁾, S. 256.

quenz in den von uns untersuchten Beispielen kann hiernach ihre Ursache sowohl in einer Erhöhung der Kraftkonstanten $f(\text{C}=\text{O})$ als auch $f(\text{C}-\text{N})$ haben. Es wäre daher erwünscht, die der Frequenz ω_4 entsprechende Bande in den Spektren zu ermitteln, um daraus auf Größenänderungen von $f(\text{C}-\text{N})$ schließen zu können. Da bei unseren Beispielen die Massen X und Y nicht gleich groß sind, können die von Burkard diskutierten Verhältnisse nur angenähert übertragen werden.



von N (14) sich von derjenigen der CH_3 -Gruppe (15) kaum unterscheidet. Die Kraftkonstante für $f(\text{C}-\text{N})$ ist erfahrungsgemäß auch nicht wesentlich anders als die von $f(\text{C}-\text{C})$. In unserem Fall ist der Stickstoff aber Bestandteil eines zweifach ungesättigten 5-Ringes, so daß an Kopplung gedacht werden muß. Da aber die 5-Ringe wie bei einem aromatischen System Anlaß zu gekoppelten Ringschwingungen geben, die nur eine geringe Beeinflussung der Kraftkonstanten $f(\text{C}-\text{N})$ durch die benachbarten Ringbindungen erwarten lassen, kann man die Ergebnisse des von Burkard⁵⁾ errechneten Modells in erster Näherung auf unsere Beispiele übertragen. Burkard findet folgende Frequenzen für ω_4 :

$$f(\text{C}=\text{O}) = 10.25 \cdot 10^5 \text{ dyn/cm}; \quad 2\alpha = 110^\circ, \text{ Variation von } f(\text{C}-\text{X}).$$

$f(\text{C}-\text{X})$	2.1	3.8	5.5
ω_4	882	1133	1340

Für ω_4 ist bei einer für $f(\text{C}-\text{N})$ normalen Kraftkonstanten von etwa $5 \cdot 10^5$ dyn/cm eine Bande um 1250 cm^{-1} (8μ) zu erwarten. Vergleicht man die Spektren der 4 N-Acetyl-Fünfringe miteinander, dann fällt auf, daß im Bereich von $7.5\text{--}8.5\mu$ starke Absorptionen von I über II und III zu IV eine langwellige Verschiebung erleiden. Es handelt sich um die Banden:

N-Acetyl-pyrrol (I)	7.55 μ (1325 cm^{-1})	7.66 μ (1305 cm^{-1})
N-Acetyl-imidazol (II)	7.73 μ (1294 cm^{-1})	7.95 μ (1258 cm^{-1})
N-Acetyl-triazol (III)	7.80 μ (1282 cm^{-1})	8.03 μ (1245 cm^{-1})
N-Acetyl-tetrazol (IV)	8.30 μ (1205 cm^{-1})	8.25 μ (1212 cm^{-1})
		8.35 μ (1198 cm^{-1}) (Schulter)

Da in den Spektren der Grundkörper Pyrrol, Imidazol, Triazol und Tetrazol ein entsprechender Frequenzgang nicht beobachtet wird und beim Pyrrol stärkere Absorptionen in diesem Bereich ganz fehlen, kann man annehmen, daß eine zu ω_4 analoge Schwingung hieran beteiligt ist. Es muß demnach die Kraftkonstante $f(\text{C}-\text{N})$ in der angegebenen Reihe von I bis IV abnehmen. Dieses würde eine gleichzeitige Abnahme der $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz in dieser Reihe bedingen. Da die $\text{C}=\text{O}$ -Frequenz jedoch zunimmt, muß gleichzeitig die Kraftkonstante $f(\text{C}=\text{O})$ in der angegebenen Reihe zunehmen, und zwar stärker, als man durch vereinfachte Rechnung nach dem harmonischen Kraftgesetz unter Annahme eines Zweimassenmodells aus den gemessenen Frequenzwerten errechnen würde.

Die starke Abnahme der C-N-Frequenz in der angegebenen Reihenfolge kann ihre Ursache nicht allein in der sehr geringen Erhöhung der Ringmasse haben, da nur schwache Kopplung zwischen der C-N- und den Ringschwin-

gungen zu erwarten ist. Es dürfte sich hier vielmehr um eine Folge des zunehmenden „Elektronensogs“ in den Ring hinein handeln, wenn man eine CH-Gruppe durch N- ersetzt.

Als Ergebnis der spektroskopischen Untersuchung muß also festgestellt werden, daß in der Reihe von I bis IV ein zunehmender „Elektronensog“ in den Ring die Kraftkonstante der C–N-Bindung schwächt, die der C=O-Bindung dagegen verstärkt. Als Folge davon beobachtet man in dieser Reihenfolge eine Abnahme der C–N-Frequenz, eine Zunahme der C=O-Frequenz und eine zunehmende Abspaltbarkeit des Acylrestes.

Um zu untersuchen, welchen Einfluß der Rest R bei konstantem Ring auf die C=O-Frequenz hat, wurden Lösungsspektren (Tetrachlorkohlenstoff) einiger Imidazol-Derivate $\begin{array}{c} \text{N}=\text{CH} \\ | \\ \text{CH}=\text{CH} \end{array} \text{N}-\text{CO} \cdot [\text{CH}_2]_n \cdot \text{CH}_3$ aufgenommen und die Carbonylfrequenzen genau vermessen.

Substanz	n	μ	cm^{-1}
N-Acetyl-imidazol (II)	0	5.725	1747
N-Butyryl-imidazol	2	5.721	1748
N-Valeryl-imidazol	3	5.735	1744
N-Capryl-imidazol	4	5.724	1747
N-Capryl-imidazol	6	5.725	1747
N-Palmityl-imidazol	14	5.725	1747

Wie man sieht, übt die Länge der Seitenkette nur einen sehr geringen Einfluß auf die Carbonylfrequenz der N-Acyl-imidazole aus.

Hrn. Professor Dr. R. Kuhn danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, Hrn. Dr. H. A. Staab für die Überlassung der Substanzen.

279. Friedrich Nerdel und Ute John¹⁾: Untersuchungen in der Reihe der Hydratropasäure, V. Mittel.²⁾: Optisch aktive *m*- und *p*-substituierte Homohydratropasäuren

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg]

(Eingegangen am 22. Mai 1956)

Es wird über die Darstellung der racemischen und optisch aktiven *m*- und *p*-Nitro-, -Amino-, -Acetylamino- und -Hydroxy-homohydratropasäuren berichtet. Der konfigurative Zusammenhang mit der unsubstituierten Säure wird geklärt. Die Rotationsdispersionen aller Verbindungen in verschiedenen Lösungsmitteln werden bekanntgegeben.

In der III. Mittel.³⁾ haben wir über die Synthese der *m*- und *p*-Nitro-homohydratropasäure berichtet. Auf dem dort beschriebenen Wege, Umsetzung von Natrium- α -cyan-propionsäureester mit *m*- bzw. *p*-Nitro-benzyl-

¹⁾ U. John, Dissertat., Techn. Universität Berlin-Charlottenburg 1955.

²⁾ IV. Mittel.: F. Nerdel u. L. Fischer, Chem. Ber. 87, 217 [1954].

³⁾ F. Nerdel u. K.-H. Pawlowski, Chem. Ber. 87, 215 [1954].