

# BEITRÄGE ZUR CHEMIE DER HETEROCYCLISCHEN, PSEUDOBASISCHEN AMINOCARBINOLE, XIX. \*

## VERGLEICHENDE UV-SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNG DES COTARNINS UND EINIGER STRUKTURELL VERWANDTER VERBINDUNGEN

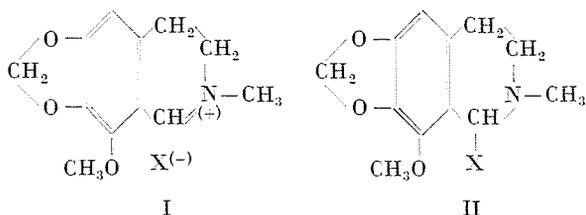
Von

L. LÁNG, M. BÁRCZAI-BEKE und D. BEKE

Lehrstuhl für Physikalische Chemie und Lehrstuhl  
für Organische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 16. März 1961)

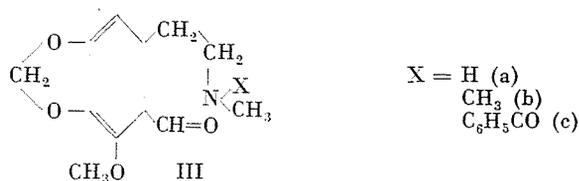
Nach den Untersuchungen von DOBBIE, LAUDER und TINKLER [1] ist das UV-Spektrum des Cotarnins in verdünnter, wäßriger oder alkoholischer Lösung mit dem des Cotarninchlorids (Ia), in apolaren Lösungsmitteln mit denen des Hydrocotarnins (IIa), des 1-Äthoxyhydrocotarnins (IIc) und des Cotarninpseudocyanids (IId) identisch. Diese Feststellung steht in guter Übereinstimmung mit der Auffassung von DECKER [2] über die Struktur des Cotarnins und mit den aus elektrischen Leitfähigkeitsmessungen gezogenen Folgerungen von HANTZSCH und KALB [3], nach denen das Cotarnin in Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen entweder in der Aminocarbinol-Form (IIb) oder in der infolge ihrer Dissoziation entstandenen quaternären Ammoniumhydroxyd-Form (Ib) vorliegt, bzw. ein mobiles Gleichgewicht zwischen den beiden Formen besteht.



I X = Cl (a), OH (b)      II X = H (a), OH (b), OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (c), CN (d)

DOBBIE, LAUDER und TINKLER [4] konnten die Spektren von Cotarninlösungen, die verschiedene Mengen Kaliumhydroxyd enthielten, mit Cotarninchlorid und Hydrocotarnin genau reproduzieren, wenn die beiden Verbindungen in entsprechendem Verhältnis entweder zusammen aufgelöst, oder ihre gesondert bereiteten Lösungen nacheinander in den Apparat gestellt wurden; so konnte man auf das Vorhandensein der von ROSER [5] vorausgesetzten Molekeln mit Aminoaldehydstruktur (IIIa) nicht folgern [6].

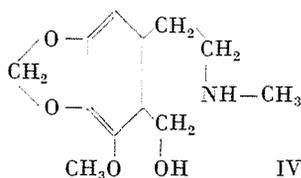
\* XVIII. Mitteilung: M. Kém. Folyóirat, 67, 176 (1961); Liebigs Ann. Chem. 640, 127 (1961).



Zu ähnlichen Feststellungen gelangten auch STEINER [7], KITASATO [8] und SKINNER [9].

Eine Gegenüberstellung der Ergebnisse polarographischer und UV-spektroskopischer Untersuchungen führt COUFALÍK und ŠANTAVÝ [10] zu der Ansicht, sie hätten die Aminoaldehyd-Form des Cotarnins in alkalischer Lösung entdeckt, wobei sie sich auf folgende Feststellungen stützen\*: 1. In alkalischer Lösung ist die Aminocarbinol-Form nicht allein anwesend. 2. Das Spektrum der alkalischen Lösung unterscheidet sich wesentlich von dem der sauren Lösung, besonders in der Absorption bei 350  $m\mu$  und in dem bei 285  $m\mu$  erscheinenden neuen Bandensystem.\*\* 3. Das Maximum bei 350  $m\mu$  entspricht der Ammoniumhydroxyd-Form. 4. Die neue, in alkalischer Lösung bei 285  $m\mu$  erscheinende Bande gehört zur Aminoaldehyd-Form, da sie auch im Spektrum der einfachen aromatischen Aldehyde vorkommt und bei 293  $m\mu$  auch im Spektrum des »N-Benzoyl-cotarnin«-s (IIIc) erscheint. 5. Schlußfolgerung: in alkalischer Lösung liegen sowohl die Ammoniumhydroxyd- als auch die Aminoaldehyd-Formen vor.

Diese Thesen lassen sich nicht mit jener — richtigen — Feststellung in derselben Publikation von COUFALÍK und ŠANTAVÝ in Einklang bringen, daß die in saurer bzw. alkalisch alkoholischer Lösung aufgenommenen Absorptionskurven des Cotarninpseudocyanids, mit den unter gleichen Bedingungen gewonnenen Kurven des Cotarnins selbst vollkommen identisch sind. Zur Klärung der Frage hielten wir es für nötig, weitere vergleichende spektroskopische Untersuchungen auszuführen. Zu diesem Zwecke nahmen wir die UV-Spektren des Cotarnins, des Cotarninchlorids und zweier, der hypothetischen Aminoaldehyd-Form des Cotarnins strukturell nahestehender Modellverbindungen, des »N-Methylcotarnin«-s (IIIb) [11] und des als Reduktionsprodukt der Aminoaldehyd-Form auffaßbaren 6-Methoxy-4,5-methyldioxy-2-( $\beta$ -methylaminoäthyl)-benzylalkohols (IV) [12], ferner des Hydrocotarnins und des »N-Benzoylcotarnin«-s auf.



\* Hervorhebungen und Verkläuerungen stammen von uns.

\*\* Im weiteren der Einfachheit halber statt »Bandensystem« nur Bande.

Der Vergleich der Absorptionskurven zeigt, daß die Bande bei 285  $m\mu$  im UV-Spektrum des Cotarnins in alkalischer Lösung gar nicht der Anwesenheit der dem aromatischen Ring benachbarten Aldehydgruppe zuzuschreiben ist, wie dies COUFALÍK und ŠANTAVÝ annehmen; diese Bande ist auch im Spektrum des Hydrocotarnins (Abb. 1, Kurve 2) [vgl. 13, 14] und des Aminoalkohols IV (Abb. 2, Kurve 1) zu finden, obwohl keine der Verbindungen eine Aldehydgruppe enthält.

Auch das »N-Methylcotarnin«, das tatsächlich ein Aldehyd ist, zeigt

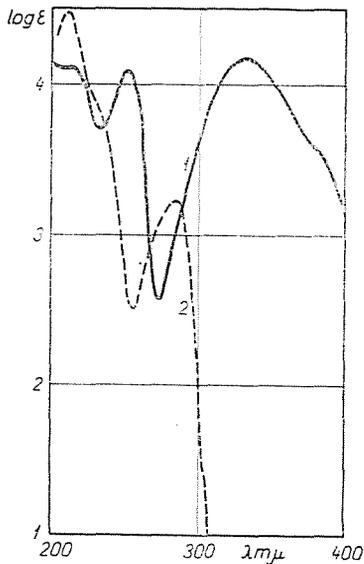


Abb. 1

Kurve 1:  $5,48 \cdot 10^{-5}$  Mol/l  
Cotarninchlorid in  
Wasser  
Kurve 2:  $5,48 \cdot 10^{-5}$  Mol/l  
Hydrocotarnin in  
Alkohol

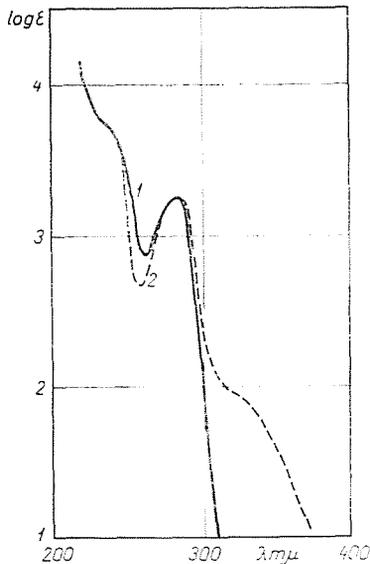


Abb. 2

Kurve 1:  $1,00 \cdot 10^{-4}$  Mol/l IV  
in 0,25 molar. NaOH  
Kurve 2:  $1,00 \cdot 10^{-4}$  Mol/l IIIb  
in 0,25 molar. NaOH:

eine wesentliche Absorption im alkalischen Medium bei 285  $m\mu$  (Abb. 2, Kurve 2), was aber mit dem Spektrum der alkalischen Lösung des Aminoalkohols IV vollkommen übereinstimmt; die für die Aldehydgruppe charakteristische Bande erscheint im Spektrum des »N-Methylcotarnin«s nicht auf diesem Gebiet, sondern in der Umgebung von 330  $m\mu$  in Form einer Inflexion (R Bande [15], Aldehydvorbände [16]). Das Maximum bei 285  $m\mu$  ist für den in den erwähnten Verbindungen vorhandenen, durch Alkoxygruppen substituierten aromatischen Ring charakteristisch und ist auch im Spektrum der einfachen Phenoläther aufzufinden [17]; hier handelt es sich aber um die sogenannte B Bande [15] und nicht um eine Aldehydvorbände. Die Bande im

Spektrum des Benzaldehyds bei  $281\text{ m}\mu$  ist gleichfalls eine B Bande, die in den Spektren aller aromatischen Verbindungen aufzufinden ist; die für die aromatische Aldehydgruppe charakteristische Bande erscheint bei  $328\text{ m}\mu$  mit geringerer Intensität ( $\log \varepsilon \approx 1,4$ ).

Die Stelle des Maximums verschiebt sich im Spektrum (Abb. 3, Kurven 1 und 2) der alkoholischen Lösung des »N-Methylcotarnin«-s und des »N-Benzoylcotarnin«-s unter dem störenden Einfluß der Aldehydgruppe von  $285\text{ m}\mu$  nach  $291\text{ bzw. }293\text{ m}\mu$  mit bedeutender Extinktionserhöhung. Wenn der

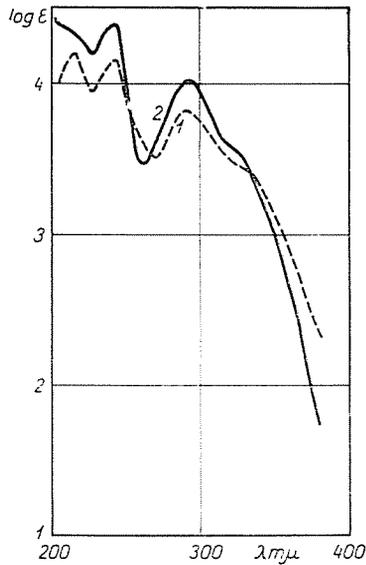


Abb. 3

Kurve 1:  $1,00 \cdot 10^{-4}$  Mol/l »N-Methylcotarnin« in Alkohol  
 Kurve 2:  $1,00 \cdot 10^{-4}$  Mol/l »N-Benzoylcotarnin« in Alkohol

Einfluß der Aldehydgruppe durch Hydratation (wäßriges oder alkalisches Medium) aufgehoben wird, dann erscheint die ursprüngliche B Bande bei  $285\text{ m}\mu$  und die Aldehydgruppe meldet sich nur auf dem Spektrumgebiet um  $330\text{ m}\mu$  mit stark verminderter Intensität in Form einer Inflexion (Vorbande) (Abb. 2, Kurve 2). Diese Inflexion ist übrigens auch im alkoholischen Spektrum des »N-Methylcotarnin«-s und des »N-Benzoylcotarnin«-s auf demselben Spektrumgebiet zu finden.

Da die für die Aminoaldehyd-Form charakteristische Bande im Spektrum des Cotarnins in alkalischer Lösung nicht erscheint und da das gleichzeitige Vorhandensein der Aminocarbinol- und Ammoniumhydroxyd-Formen das erhaltene Spektrum ergibt, läßt sich berechnen, in welcher Menge die Ammoniumhydroxyd-Form neben der Aminocarbinol-Form vorhanden ist. Zwi-

schen der Struktur der Aminocarinol-Form und derjenigen des Aminoalkohols IV gibt es keinen wesentlichen Unterschied in spektroskopischer Hinsicht, weshalb die den Strukturen I und IV entsprechenden Extinktionswerte unter Anwendung des Additivitätsgesetzes bei den Berechnungen verwendet wurden. Nach diesen Berechnungen sind in 0,1 molarer NaOH-Lösung 13%, in 0,25 molarer NaOH-Lösung 6,8% des Cotarnins in der dissoziierten Form (Ib) vorhanden, was mit den Versuchsergebnissen (Abb. 4, Kurven 1 und 2, Tabelle I) in guter Übereinstimmung steht.

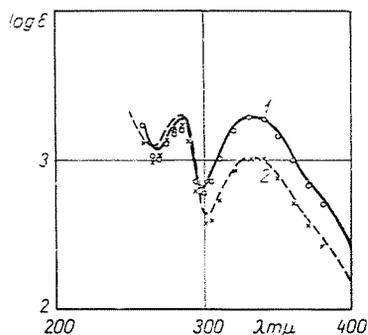


Abb. 4

- Kurve 1:  $1,00 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Cotarnin in 0,1 molar. NaOH  
(kontinuierlich : gemessene, Punkte : berechnete Werte)  
Kurve 2:  $1,00 \cdot 10^{-3}$  Mol/l Cotarnin in 0,25 molar. NaOH  
(kontinuierlich : gemessene, Kreuze : berechnete Werte)

Zusammenfassend kann man feststellen, daß die Aminoaldehyd-Form des Cotarnins auch im Falle hoher Laugenkonzentrationen höchstens in einer verschwindend kleinen, unter der Grenze der spektroskopischen Nachweisbarkeit liegenden Konzentration anwesend sein kann.

## Experimenteller Teil

### Methode

Die Absorptionsspektren wurden mit einem HILGERSCHEN UVISPEK Spektrophotometer in Quarzküvetten von 1,000 bzw. 0,100 cm ausgemessen und zum Vergleich das entsprechende Lösungsmittel gebraucht.

Wir sprechen der Ungarischen Akademie der Wissenschaften unseren Dank für die Unterstützung unserer Arbeit aus.

*Absorption des Cotarnins in alkalischer Lösung*

$\lambda$	log $\epsilon$			
	in 0,1 molarem NaOH		in 0,25 molarem NaOH	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
380	2,76	2,71	2,49	2,43
370	2,88	2,84	2,61	2,56
360	3,03	3,00	2,74	2,72
350	3,20	3,17	2,90	2,89
340	3,28	3,28	2,99	3,00
330	3,29	3,29	3,02	3,01
320	3,23	3,21	2,95	2,93
310	3,05	3,01	2,79	2,73
305	2,93	2,87	2,68	2,59
300	2,83	2,79	2,65	2,58
295	2,87	2,86	2,96	2,79
290	3,20	3,13	3,23	3,13
285	3,27	3,21	3,28	3,23
280	3,23	3,19	3,28	3,21
275	3,15	3,12	3,20	3,14
270	3,01	3,01	3,12	3,03
265	3,10	3,03	3,09	2,98
260	3,25	3,24	3,14	3,11

**Zusammenfassung**

Durch Vergleich der UV-Spektren des Cotarnins und einiger strukturell nahe verwandter Verbindungen, des Hydrocotarnins (IIa), des Aminoalkohols IV, des »N-Methylcotarnin«-s (IIIb) und des »N-Benzoylcotarnin«-s (IIIc) wurde festgestellt, daß die hypothetische Aminoaldehyd-Form (IIIa) des Cotarnins auch in alkalischer Lösung höchstens in einer unter der Grenze der spektroskopischen Nachweisbarkeit liegenden Konzentration anwesend sein kann.

**Literatur**

1. DOBBIE, J. J.—LAUDER, A.—TINKLER, CH. : Soc. **83**, 598 (1903).
2. DECKER, H. : Ber. **33**, 2273 (1900).
3. HANTZSCH, A.—KALB, M. : Ber. **32**, 3109 (1899).
4. DOBBIE, J. J.—LAUDER, A.—TINKLER, CH. : Soc. **85**, 121 (1904).
5. ROSER, W. : Liebigs Ann. Chem. **249**, 156 (1888).
6. GENSLER, W. J. in ELDERFIELD, R. C. : Heterocyclic Compounds IV. 456 New York, 1952.
7. STEINER, P. : Bl. Soc. chim. Biol. **6**, 231 (1924) : C **1924** II 1559.
8. KITASATO, Z. : Acta Phytochim. **3**, 246 (1927) : C **1927** II 1965.
9. SKINNER, B. : Soc. **1950** 823.
10. COUFALIK, E.—ŠANTAVÝ, F. : Chem. Listy **47**, 1609 (1953) : Collections Czechoslov. Chem. Commun. **19**, 457 (1954)

11. BEKE, D.—KORBONITS, D.—M. KORNIS, R. : M. Kém. Folyóirat **65**, 369 (1959) ; Liebigs Ann. Chem. **626**, 225 (1959).
12. SZÁNTAY, Cs.—SZECHY, L.—BEKE, D. : M. Kém. Folyóirat. Im Druck. Periodica Polytechnica Ch. Im Druck.
13. FOLKERS, K.—KONIUSZY, F. : Am. Soc. **62**, 1673 (1940).
14. FOLKERS, K.—KONIUSZY, F.—SHAVEL, J. JR. : Am. Soc. **64**, 2146 (1942).
15. BRAUDE, E. A. : Ann. Rep. Progr. Chem. **42**, 105 (1945).
16. PESTEMER, M.—BRÜCK, D. in HOUBEN—WEYL : Methoden der organischen Chemie III/2, 673, Stuttgart, 1955.
17. HERZOG, R. O.—HILLMER, A. : Ber. **64**, 1288 (1931).

L. LÁNG,

M. BÁRCZAI-BEKE,

Prof. D. BEKE,

} Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn