

Zur Konstitution des 1,5-Diphenylcarbazonato—Diphenylbor-Chelates — ein chemischer Beweis

Bernd Friese und Fritz Umland

Anorganisch-chemisches Institut, Universität Münster, D-4400 Münster,
Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 10. Oktober 1977)

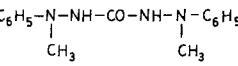
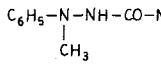
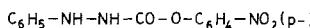
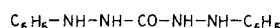
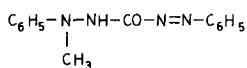
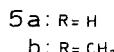
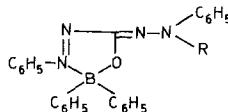
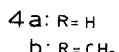
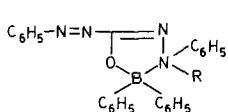
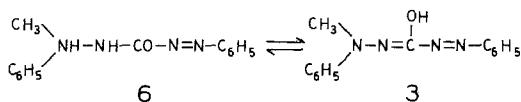
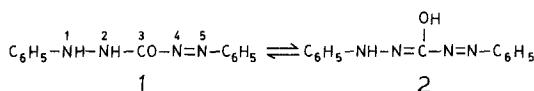
*On the Constitution of the 1,5-Diphenylcarbazonato—Diphenylboron Chelate—
A Chemical Approach*

Further development of the reagent 1,5-diphenylcarbazone (**1**) with regard to higher sensitivity and better selectivity requires the knowledge of the constitution of the chelates. For this purpose 1-methyl-1,5-diphenylcarbazonato-diphenylboron was synthesized, which can only be formed from the enol-form of the so far unknown unsymmetrical 1-methyl-1,5-diphenyl-carbazone **6**. From the various compounds which contain the hydrazo part of 1,5-diphenylcarbazone (**1**), only picolinic acid phenylhydrazide **14** forms a boron chelate, from which it can be concluded that the boron atom is co-ordinated to the N-5 of the azo group (formula **5**).

Zur gezielten Weiterentwicklung des 1,5-Diphenylcarbazons **1** im Hinblick auf eine höhere Empfindlichkeit und bessere Selektivität bei photometrischen Bestimmungen sind Kenntnisse über die Konstitution seiner Chelate erforderlich. Kürzlich¹ konnte auf spektroskopischem Wege gezeigt werden, daß sich das 1,5-Diphenylcarbazonato-diphenylbor-Chelat nicht vom 1,5-Diphenylcarbazon **1**, sondern von seiner Enolform, dem 1,5-Diphenylisocarbazon **2**, herleitet. Dieser spektroskopische Befund sollte durch einen chemischen Beweis erhärtet werden: Wenn **2** als eigentlich reagierendes Agens in die Chelatbildungsreaktion eingeht, sollte auch sein 1-Methyl-derivat **3** zur Borchelatbildung fähig sein; bei dieser Verbindung ist eine O—B—N-Chelatverbindung nur über die Enolform möglich. Ferner sollte versucht werden, zwischen den beiden Konstitutionen **4 a** und **5 a** zu unterscheiden. Zur Lösung dieses Problems sollten Versuche zur Borchelatbildung mit Verbindungen dienen, bei denen das Grundgerüst des Carbazons systematisch verändert wurde.

1. Darstellung des 1-Methyl-1,5-diphenyl-carbazons 6

Seit der erstmaligen Darstellung des formelreinen, symmetrischen 1,5-Diphenylcarbazons **1** durch Krumholz und Krumholz² — mit 1,5-Diphenylcarbazid **7** verunreinigtes **1** war schon seit Jahrzehnten bekannt³ — war es nicht gelungen, ein unsymmetrisch substituiertes



Carbazon zu synthetisieren. Das 1-Methyl-1,5-diphenyl-carbazon **6** stellt somit das erste unsymmetrische Carbazon dar. Seine Darstellung gelang durch stufenweise Umsetzung aktivierter Kohlensäureester [z. B. Chlorameisensäure-p-nitro-phenylester, Di-(p-nitrophenyl)- oder Bis-(2,4,5-trichlorphenyl)-carbonat⁴] mit Phenylhydrazin und N-Methyl-N-phenylhydrazin sowie anschließende Oxidation.

Phenylcarbazinsäure-p-nitrophenylester (8) wurde durch Reaktion äquimolarer Mengen Chlorameisensäure-p-nitrophenylester⁴ mit Phenylhydrazin erhalten. Das IR-Spektrum zeigt eine breite Carbonylbande bei 1740 cm^{-1} . Massenspektrometrisch wurde die Substanz durch

Lage und Isotopenverteilung des Molekül-Ions und die Fragment-ionen m/e 92, 107, 135 und 138 als Carbazinsäureester identifiziert.

Das 1-Methyl-1,5-diphenyl-carbonohydrazid (**9**) wurde aus äquimolaren Mengen Phenylcarbazinsäure-p-nitrophenylester und N-Methyl-N-phenylhydrazin dargestellt; noch einfacher läßt sich dieses Carbazid durch sukzessive Reaktion von Bis-(2,4,5-trichlorphenyl)-carbonat [oder Di-(p-nitrophenyl)-carbonat] mit Phenylhydrazin und N-Methyl-N-phenylhydrazin im „Eintopfverfahren“ erhalten. Die im IR-Spektrum bei 1670 cm^{-1} auftretende Carbonylbande beweist, daß ein Carbazid entstanden ist. Die NMR-spektroskopischen Befunde entsprechen der Formel **9**: Ein Signal bei $\delta = 3,2\text{ ppm}$ repräsentiert die am N-1 befindliche Methylgruppe, ein Signal bei $\delta = 9,5\text{ ppm}$ die NH-Gruppen in 2- und 4-Stellung und ein Signal bei $\delta = 8,3\text{ ppm}$ die NH-Gruppe in Position 5. Massenspektrometrisch wurden Lage und Isotopenverteilung des Molekül-Ions bestimmt; außerdem traten folgende beweiskräftige Fragment-ionen auf: m/e 92, 106, 107, 121 und 149. Aktivierte Kohlensäureester eignen sich zur Darstellung weiterer symmetrisch und unsymmetrisch substituierter Carbazide und damit der Carbazone, wie am Beispiel der drei stellungsisomeren Bis-(nitrophenyl)-carbazide gezeigt werden konnte⁴.

Versuche, in Anlehnung an Slotta und Jacobi⁵ durch Schmelzen von 1-Phenylsemicarbazid mit N-Methyl-N-phenylhydrazin, oder von 1-Methyl-1-phenyl-semicarbazid mit Phenylhydrazin Verbindung **9** zu synthetisieren, führten zu nicht trennbaren Gemischen von **9**, **7** und **10**.

1-Methyl-1,5-diphenyl-carbozon (**6**) wurde entweder durch Behandeln von **9** mit einer alkoholisch-alkalischen Lösung unter Luftzutritt oder durch Oxidation mit N-Bromsuccinimid hergestellt. Sein IR-Spektrum weist im $\nu(\text{NH})$ -Bereich nur eine Bande bei 3220 cm^{-1} auf. Die Lage der Carbonylbande bei 1710 cm^{-1} stimmt bis auf 5 cm^{-1} mit der des **1** (1705 cm^{-1}) überein. Das NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 3,3\text{ ppm}$ das Protonenresonanzsignal der Methylgruppe, während ein Signal bei $8,15\text{ ppm}$ das (CONH)-Proton repräsentiert (Deuterierung). Im MS findet man das Molekül-Ion bei m/e 254; außerdem wird die Strukturformel durch die Fragment-ionen m/e 105, 106, 121, 133, 148 und 149 bestätigt.

Im Gegensatz zu 1,5-Diphenylcarbazid **7** und **1** bildete **6** mit dem korrespondierenden Carbazid **9** offenbar keine Molekülverbindung³. Sie konnte weder dünnenschichtchromatographisch noch massenspektrometrisch gefunden werden. Aus diesem Grunde konnte **6** in Versuch a) ohne Äther-Extraktion der alkalischen Lösung² gewonnen werden. N-Methyl-N-phenylhydrazin setzte sich weder mit Phenylazoformamid⁴ noch mit Phenylazoameisensäureäthylester⁴ um, während Phenylhy-

drazin auf beide Azoverbindungen reduzierend wirkte. Im Gegensatz dazu reagiert der aktivierte Phenylazoameisensäure-p-nitrophenylester⁴ mit N-Methyl-N-phenylhydrazin zu **6**. Die Umsetzung verlief jedoch äußerst langsam und blieb unvollständig. Die Bildung von **6** wurde durch die Farbreaktion mit Flavognost® (Athanolaminchelat der Diphenylborsäure) sichtbar gemacht.

2. Synthese des 1-Methyl-1,5-diphenyl-carbazonato-diphenylbor-Chelates

Das N-methylierte Borchelat wurde — analog dem nichtmethylierten³ — sowohl aus **6** und Flavognost® als auch im nachstehend beschriebenen „Eintopfverfahren“ aus **9**, N-Bromsuccinimid und Flavognost® dargestellt. Sein IR-Spektrum weist bei 1230 cm⁻¹ die schon vom Diphenylborchelat des **1** her bekannte, charakteristische Bande auf. Die Tatsache, daß im $\nu(\text{NH})$ -Bereich keine Absorption stattfindet, beweist, daß das erwartete Borchelat vorliegt: auch das NMR-Spektrum steht damit in Einklang. Massenspektrometrisch konnte der Beweis für die Existenz der gesuchten Verbindung sowohl durch Lage und Isotopenverteilung des Molekül-Ions als auch durch erwartete Hauptfragmentionen erbracht werden.

Tabelle 1. *Relative Intensitäten ausgewählter Fragmentionen des 1-Methyl-1,5-diphenyl-carbazonato-diphenylbor-Chelates*

<i>m/e</i>	Fragmentionen	Rel. Int., %
105	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}$	33
106	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NCH}_3$	44
165	$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	10
418	M^+	3

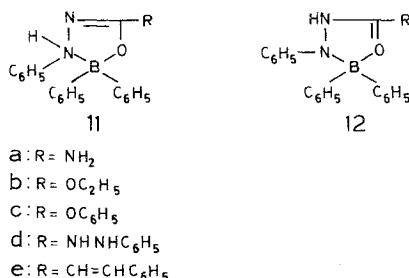
Bei Blockierung des Phenyliminoprotons ist O—B—N-Chelatbildung¹ nur über die Enolform des Carbazons **3** möglich. Die optischen Eigenschaften des methylierten und des nicht methylierten Borchelates sind vergleichbar. Damit ist ein *chemischer* Beweis dafür erbracht, daß sich nicht **1**, sondern **2** mit Diphenylborsäure zum Chelat umsetzt. Eine Entscheidung zwischen den beiden dann noch in Frage kommenden Formeln **4** und **5** ist jedoch auch hiermit nicht möglich¹.

3. Umsetzungen mit Verbindungen, die sich vom Carbazon durch Veränderung des Grundgerüstes herleiten

Beim Dithizon, dem Thioanalogen des **1**, konnte für das Ni-Chelat ein Ringschluß über die Azogruppe durch Röntgenstrukturanalyse⁶ bewiesen werden. Dieser Befund läßt analoge Bindungsverhältnisse beim Diphenylborchelat des Diphenylcarbazons **1** erwarten.

Carbazinsäurederivate

Andererseits zeigen Modellbetrachtungen an *Stuart—Briegleb-Kalotten*, daß beim Ringschluß zum Azo-N-5 des Carbazons **1** (Formel **5**) eine beträchtliche Ringspannung auftritt, während ein Ringschluß entsprechend Formel **4** spannungsfrei ist. Wenn die sterischen Aspekte des Ringschlusses für die Chelatbildung allein maßgebend wären, sollten sich deshalb auch Chelate mit 1-Phenylsemicarbazid (**1/12 a**), Phenylcarbazinsäureäthylester (**1/12 b**), Phenylcarbazinsäurephenylester (**1/12 c**) und 1,5-Diphenylcarbazid **7** (**1/12 d**) bilden.



Versuche zeigten jedoch, daß die genannten Verbindungen weder mit Tetraphenyldiboroxid noch mit Flavognost® reagieren.

Im bisher noch unbekannten Zimtsäurephenylhydrazid **13** ist die Azogruppe des Carbazons **1** formal durch eine olefinische Doppelbindung ersetzt. Es wurde aus Zimtsäurechlorid und Phenylhydrazin hergestellt; seine Formel wurde durch MS und IR-Spektrum bestätigt. Umsetzungen mit Tetraphenyldiboroxid und Flavognost® zeigten, daß auch Zimtsäurephenylhydrazid kein Borchelat entsprechend Formel **11/12 e** bildet.

Andererseits blieben auch Versuche, Diphenylborchelate mit verschiedenen Azoestern herzustellen, vergeblich, weil hier die Möglichkeit der Enolisierung fehlt. Man muß aus diesen Versuchen schließen, daß zur Chelatbildung sowohl die Hydrazogruppe als auch eine funktionelle Gruppe mit Doppelbindung und Elektronenpaardonorator wie z. B. die Azo-Gruppe erforderlich ist.

Picolinsäurephenylhydrazid **14**

Im Picolinsäurephenylhydrazid **14** ist die Azogruppe des **1** durch die N=C-Gruppe (Teil des Pyridin-Ringsystems) ersetzt. Formal ist also das N-5 der Azogruppe im Carbazon-Grundgerüst erhalten geblieben, welches bei der Chelatbildung des **1** entsprechend Formel **5** als

Elektronendonator in Frage kommt. Im Gegensatz zum Zimtsäurephenylhydrazid und den anderen untersuchten Carbazinsäurederivaten setzt sich **14** sowohl mit Tetraphenyldiboroxid als auch mit Flavognost® zu einem stabilen Borchelat **15** um.

Die Kristalle sind gelb und fluoreszieren im UV. Das IR-Spektrum zeigt bei 3340 cm^{-1} eine einzelne scharfe Bande, die auf das Vorhandensein von nur einem NH-Proton hinweist. Im NMR-Spektrum⁴ erscheint — wie nach dem IR-Spektrum zu erwarten — nur ein einziges NH-Signal bei $\delta = 9,55\text{ ppm}$. Schließlich konnte das Borchelat auch massenspektrometrisch⁴ durch Lage und Isotopenverteilung des Molekül-Ions nachgewiesen werden.

Da alle Carbazinsäurederivate ohne Elektronenpaardonor im Gegensatz zum Picolinsäurephenylhydrazid kein Borchelat bilden, kann man den Analogieschluß ziehen, daß Formel **5a** die tatsächliche Konstitution des Borchelates wiedergibt:

1,5-Diphenylisocarbazonato-O,N⁵-diphenylbor

Zur Prüfung, ob das Diphenylborchelat als Modell für die Konstitution von Metallchelaten⁴ dienen kann, wurde das (1:2)-Cu²⁺-Chelat von **1** dargestellt: sein IR-Spektrum gleicht weitgehend dem des Diphenylborchelates. So befindet sich in beiden Fällen eine scharfe $\nu(\text{NH})$ -Bande bei 3300 cm^{-1} , und auch bei 1200 cm^{-1} tritt eine breite, das gesamte Spektrum beherrschende Absorption auf. Die in **1** bei 1705 cm^{-1} gelegene Carbonylbande ist auch beim Cu²⁺-Chelat völlig verschwunden. Dieser Befund beweist, daß das Cu²⁺-Chelat ebenfalls von der Enolform **2** gebildet wird.

Wie weit der Analogieschluß vom Diphenylbor-Chelat auf alle Metallchelate des **1** zulässig ist, wird zur Zeit durch polarographische Untersuchungen geprüft.

Wir danken Frau *Helga Strehlau* für die sorgfältige Durchführung der Bor-Analysen, dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Landesamt für Forschung, Düsseldorf, sowie dem Verband der Chemischen Industrie, Fonds der Chemie, Frankfurt/Main, für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spectrophotometer 457 (3—5 mg Substanz/1,5 g KBr). Massenspektren: Varian MAT Bremen, Typ CH 5. ¹H-NMR-Spektren: Varian A-56/60, δ -Werte bezogen auf int. *TMS*. Schmelzpunkte: Kupferblock, unkorrigiert.

Phenylcarbazinsäure-p-nitrophenylester (8)

6,02 g (30 mmol) ClCOOC₆H₄—NO₂(p-) werden in 150 ml CH₂Cl₂ gelöst und tropfenweise mit einer Lösung von 3,16 mg (40 mmol) Pyridin in 20 ml CH₂Cl₂

versetzt. In die feine Suspension des Pyridin—Säurechlorid-Komplexes tropft man eine Lösung von 3,24 g (30 mmol) $C_6H_5\text{-NHNH}_2$ und kocht anschließend 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Abkühlen scheidet sich Pyridinhydrochlorid ab. Nach Ausschütteln mit 2*N*-HCl wird noch 5mal mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet und CH_2Cl_2 abdestilliert. Graues, mikrokristallines Kristallgewebe; Ausb. 6,2 g (76 %), Schmp. 191 °C (aus *EtOH*).

$C_{13}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 57,1, H 4,0, N 15,4.
Gef. C 57,3, H 3,9, N 15,5.

1-Methyl-1,5-diphenyl-carbohydrazid (9)

12,63 g (30 mmol) Di-(2,4,5-trichlorphenyl)-carbonat werden bei 90 °C in 200 ml *DMF* gelöst. Nach Zugabe von 3,2 g $C_6H_5\text{-NHNH}_2$ (< 30 mmol) wird 15 Min. im sied. Wasserbad erhitzt. Dann gibt man 3,7 g N-Methyl-N-phenylhydrazin (im kleinen Überschuß) zum Reaktionsgemisch und erhitzt 1 Stde. auf 140—145 °C. Nach Abdestillieren des *DMF* wird der Rückstand mit 400 ml Äther über Nacht gerührt. 3,8 g (50 %) **9**, weiße Flocken, Schmp. (*EtOH*) 183 °C.

$C_{14}H_{16}N_4O$. Ber. C 65,5, H 6,3, N 21,9.
Gef. C 65,8, H 6,4, N 21,8.

1-Methyl-1,5-diphenyl-carbazon (6)

a) 2,56 g (10 mmol) **9** werden in 20 ml *EtOH* gelöst und mit einer Lösung von 2 g NaOH in 10 ml Wasser versetzt. Man kocht 48 Stdn., läßt erkalten und filtriert nicht angegriffenes Carbazid ab; das Filtrat wird mit 2*N*- H_2SO_4 angesäuert und nach dreitög. Stehen das Carbazon abfiltriert; Ausb. 0,85 g (34 %), Schmp. (wenig *EtOH*) 112 °C.

$C_{14}H_{14}N_4O$. Ber. C 66,1, H 5,5, N 22,0.
Gef. C 66,1, H 5,6, N 22,1.

b) 2,56 g (10 mmol) **9** in 10 ml *DMF* werden über einen Zeitraum von 10 Min. mit 1,78 g (0,01 Mol) *NBS* versetzt und 15 min. gerührt; dann wird in der Hitze mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Diese wird durch Zugabe eines Tropfens *DMF* wieder entfernt. Nach 7 Tagen ist **6** in orangefarbenen Kristallpickeln ausgefallen; Ausb. 0,6 g (24 %), Schmp. (*EtOH*) 112 °C.

1-Methyl-1,5-diphenyl-carbazonato-diphenylbor-Chelat

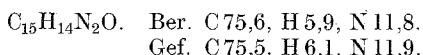
2,56 g (10 mmol) **9** werden in 25 ml *DMF* mit 1,78 g (10 mmol) *NBS* und 2,25 g (10 mmol) Flavognost® versetzt. Nach 1stdg. Rühren wird das Borchelat durch langsames Zutropfen von Wasser gefällt; Ausb. 3,7 g (88 %), Schmp. (aus wenig *EtOH*) 178—179 °C.

$C_{26}H_{23}BN_4O$ (417,8). Ber. C 74,6, H 5,5, B 2,6, N 13,4.
Gef. C 74,8, H 5,7, B 2,5, N 13,2.

Zimtsäurephenylhydrazid (13)

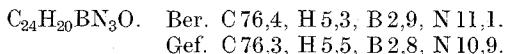
8,3 g (50 mmol) Zimtsäurechlorid werden mit Pyridin versetzt, bis der anfänglich gebildete Komplex in Lösung geht. Man gibt dann die ber. Menge (5,4 g) $C_6H_5\text{-NHNH}_2$ zu, destilliert das Pyridin ab und versetzt den Rückstand mit 100 ml Wasser. Die ölige Schicht kristallisiert über Nacht. Erst nach

mehrfachem Umkristallisieren aus *EtOH* erhält man weißes Zimtsäurephenylhydrazid; Ausb. 8,6 g (72 %), Schmp. 180 °C.



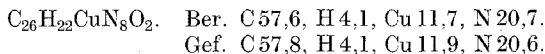
Diphenylborchelat des Picolinsäurephenylhydrazid (15)

2,13 g (10 mmol) Picolinsäurephenylhydrazid und 3,48 g (10 mmol) Tetraphenyldiboroxid werden in 100 ml *EtOH* 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. werden die gelben Kristalle abfiltriert und aus CHCl_3 umkristallisiert; Ausb. 8,6 g (72 %), Schmp. 180 °C.



Cu²⁺-Chelat des 1,5-Diphenylcarbazon 1

0,48 g (2 mmol) **1** wurden in *EtOH* gelöst und mit einer wäßr. Lösung von 2,5 g (10 mmol) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ versetzt. Nach Abfiltrieren und Waschen mit 40proz. *EtOH* wurde das Präparat bei 80 °C im Vak. getrocknet; Ausb. 0,23 g (42 %).



Literatur

- ¹ *B. Friese und F. Umland*, Reindarstellung des 1,5-Diphenylcarbazonatodiphenylbor-chelates und Konstitutionsvorschlag auf Grund seiner Spektren. *Anal. Chim. Acta* **96**, 303—310 (1978).
- ² *P. Krumholz und E. Krumholz*, *Mh. Chem.* **70**, 431 (1937).
- ³ *B. Friese und F. Umland*, *Z. Anal. Chem.* **286**, 107 (1977).
- ⁴ *B. Friese*, Dissertation, Univ. Münster, 1975.
- ⁵ *K. H. Slotta und K. R. Jacobi*, *Z. Anal. Chem.* **77**, 344 (1929).
- ⁶ *M. Laing, P. Sommerville und P. A. Alsop*, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1247.
- ⁷ *H. Meyer und J. Mally*, *Mh. Chem.* **33**, 393 (1912).