

Das gelbe Isomere der (1,5-Diphenylformazanyl)glyoxylsäure

Franz A. Neugebauer* und Hans Fischer

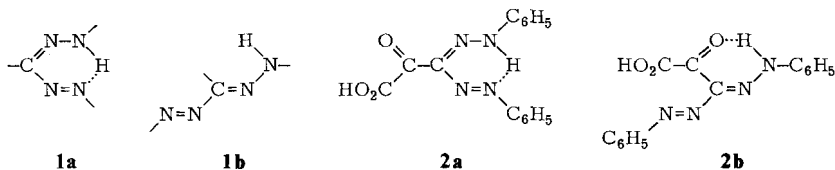
Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Abt. Organische Chemie,
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 19. Oktober 1978

The Yellow Isomer of (1,5-Diphenylformazanyl)glyoxylic Acid

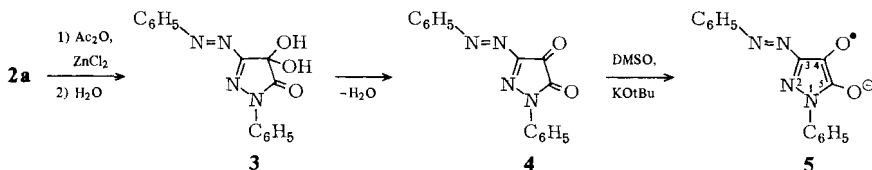
The yellow isomer is shown to be 4,4-dihydroxy-1-phenyl-3-phenylazo-2-pyrazolin-5-one (3), the hydrate of the pyrazolin-4,5-dione 4. Treatment of 4 with a solution of potassium-*tert*-butoxide in dimethylsulfoxide leads to the formation of a radical anion identified as 5 by ESR.

Formazane, deren 1,2,4,5-Tetraaza-1,3-pentadien-Gerüst in verschiedenen stereoisomeren Formen auftreten kann, liegen im Festzustand entweder in der roten *trans-syn,s-cis*-Form **1a** mit intramolekularer Wasserstoffbrücke oder in der stabilen gelben *trans-anti*-Form **1b** vor¹⁻³). Bei 3-alkylsubstituierten Formazanen sind die Energieunterschiede der Isomeren in einigen Fällen so klein, daß die Struktur schon durch das Solvens beeinflusst wird: in Benzol ist die rote Form **1a**, in Ethanol die gelbe Form **1b** bevorzugt. Im Fall des 3-Ethyl-1,5-diphenylformazans war es sogar möglich, die beiden Isomeren **1a** und **b** in Substanz zu fassen²). Ein weiteres Beispiel mit jeweils in Substanz isolierten Isomeren ist offenbar (1,5-Diphenylformazanyl)glyoxylsäure (**2**)⁴⁻⁶), bei der die gelbe Form durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zum Carbonylsauerstoff (**2b**) zusätzlich stabilisiert sein könnte wie im Fall der in Lösung durch Belichtung hergestellten gelben Form des 3-Ethoxycarbonyl-1,5-diphenylformazans⁷). Um diesen Punkt zu klären, haben wir die Isomeren der (1,5-Diphenylformazanyl)glyoxylsäure näher untersucht.



Die rote (1,5-Diphenylformazanyl)glyoxylsäure liegt sowohl im Festzustand (IR, kein $\nu(\text{NH})$) als auch in Lösung (Ethanol, λ_{max} , 437 nm; $^1\text{H-NMR}$, $\delta = 14.46$, s, NH ^{7,8}) in der *trans-syn,s-cis*-Form **2a** mit intramolekularer $\text{N} \cdots \text{H} - \text{N}$ -Wasserstoffbrücke vor. Ein mögliches Gleichgewicht mit der gelben *trans-anti*-Form **2b** ließ sich in Lösung nicht nachweisen. Versuche, **2a** durch Belichtung in Benzol²) in **2b** umzuwandeln, schlugen fehl. Offenbar ist die Lebensdauer des gelben Isomeren wegen der protonenkatalysierten Rückreaktion so kurz (im Molekül befindet sich eine freie Carboxylgruppe), daß auch bei Belichtung **2b** nicht angereichert werden konnte. Diese Beobachtungen widersprechen einer formazanartigen Struktur der gelben Isoformazanylglyoxylsäure⁴⁻⁶). Nach den Darstellungsbedingungen könnte eine intramolekulare Acylierung das Pyrazolin-4,5-dion-Derivat **4** ergeben, dessen Hydrat **3** isomer zu **2a** wäre. Tatsächlich findet man sowohl im IR- als auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des gelben Isomeren keine Bande oder Resonanz,

die einer NH-Funktion eines gelben Formazans entsprechen würde, dafür jedoch Anzeichen für das Vorliegen von OH-Funktionen. In Übereinstimmung mit einer Hydrat-Struktur läßt sich aus **3** leicht Wasser abspalten. Trocknen bei 10^{-3} Torr und 80°C wandelt das gelbe Isomere in eine braune Dicarboxylverbindung um; IR: $1765\text{ v}(\text{Säureamid})$ und $1730\text{ cm}^{-1}\text{ v}(\alpha\text{-Carbonyl})$.



Zusatz von Kalium-*tert*-butylat zur Dimethylsulfoxidlösung der Dicarboxylverbindung **4** führt sofort zur Bildung eines Radikalanions, dessen ESR-Daten (vgl. Abb.) mit der Konstitution **5** übereinstimmen. Die gefundenen Stickstoffkopplungen ordnen wir analog zu bereits untersuchten Pyrazolinsemidionen^{9, 10)} zu, $a(\text{N-1}) = 2.30$ und $a(\text{N-2}) = 6.15$ G. Der gemessene g -Wert von 2.0046 entspricht der Erwartung.

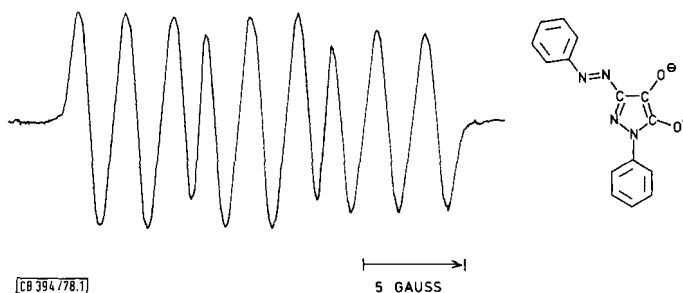


Abb.: ESR-Spektrum von **5** in Dimethylsulfoxid

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, daß die Formazanylglyoxyssäure **2a** bei der Behandlung mit Acetanhydrid intramolekular acyliert unter Bildung des Pyrazolin-4,5-dions **4**, das bei der Hydrolyse der Reaktionsmischung Wasser addiert. Wie Acylformazane ist auch **3** hydrolyseempfindlich; in Ethanol wird es in kurzer Zeit in **2a** zurückverwandelt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

(1,2-Diphenylformazanyl)glyoxyssäure (**2a**)⁵⁾: Schmp. 165°C (Lit.⁵⁾ 166°C . — IR (KI): $1742\text{ v}(\text{O}=\text{COH})$, $1685\text{ cm}^{-1}\text{ v}(\text{C}=\text{O})$. — UV (Dioxan): $\lambda_{\text{max}}(\log \epsilon) = 439 (4.33)$, $305 (4.18)$, $262 (3.87)$, $254\text{ nm} (3.94)$; (Ethanol): $437 (4.34)$, $308 (4.18)$, $261 (3.87)$, $254\text{ nm} (3.94)$. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz): $\delta = 7.0\text{--}8.0$ (m, 10 arom. H), 14.46 (s, 1 NH). — MS: $m/e = 296$ (M^+).

4,4-Dihydroxy-1-phenyl-3-phenylazo-2-pyrazolin-5-on (**3**)^{5, 6)}: Zu 18 g Zinkchlorid, in 90 ml Acetanhydrid in der Wärme gelöst, gab man 6.0 g **2a**. Die Mischung wurde kurz auf 90°C erhitzt und dann auf Eis gegossen. Nach Hydrolyse des Acetanhydrids saugte man das ausgefallene Produkt ab, nahm es in wenig Methylenechlorid auf und filtrierte die Lösung über eine kurze Kieselgel-säule (ca. 10 cm). Der Abdampfückstand lieferte aus Benzol 3.8 g goldgelbe Nadeln vom Schmp.

157–159°C (Zers.) (Lit.⁶⁾ 158°C). – IR (KI): 1758 cm⁻¹ ν(O=C–N). – UV (Dioxan): λ_{max} (log ε) = 390 (4.26), 288 (4.08), 237 nm (4.19). – ¹H-NMR (CDCl₃, 80 MHz): δ = 4.5 (br. s, 2 OH), 7.2–8.2 (m, 10 arom. H). – MS: m/e = 278 (M⁺ – H₂O).

C₁₅H₁₂N₄O₃ (296.3) Ber. C 60.81 H 4.08 N 18.91 Gef. C 60.91 H 4.21 N 18.65

1-Phenyl-3-phenylazo-2-pyrazolin-4,5-dion (**4**): **3** wurde 24 h bei 80°C und 10⁻³ Torr über Phosphorpentoxid getrocknet; Schmp. 157–160°C (Zers.). – IR (Paraffin): 1765 ν(O=C–N), 1730 cm⁻¹ ν(C=O). – MS: m/e = 278 (M⁺).

C₁₅H₁₀N₄O₂ (278.3) Ber. C 64.74 H 3.62 N 20.13 Gef. C 64.94 H 3.68 N 20.32

Radikalanion von 4: In einer Mischzelle¹¹⁾ wurden die Lösungen von jeweils 2 mg **4** und 1 mg Kalium-*tert*-butylat in 1 ml Dimethylsulfoxid nach 10 min Spülen mit Stickstoff vereinigt und das ESR-Spektrum mit einem Varian V-4500-Spektrometer aufgenommen. Der *g*-Wert wurde direkt (*g* = 714.47 ν/*H*) bestimmt (AEG NMR-Feldmesser).

Literatur

- ¹⁾ R. Kuhn und H. M. Weitz, Chem. Ber. **86**, 1199 (1953).
- ²⁾ I. Hausser, D. Jerchel und R. Kuhn, Chem. Ber. **82**, 515 (1949).
- ³⁾ D. Schulte-Frohlinde, R. Kuhn, W. Münzing und W. Otting, Liebigs Ann. Chem. **622**, 43 (1959).
- ⁴⁾ E. Bamberger und C. Jagerspacher, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**, 1283 (1895), siehe S. 1285.
- ⁵⁾ E. Bamberger und J. Müller, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 147 (1894).
- ⁶⁾ E. Bamberger und J. Müller, J. Prakt. Chem. **64**, 199 (1901).
- ⁷⁾ W. Otting und F. A. Neugebauer, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1064 (1968).
- ⁸⁾ P. B. Fischer, B. L. Kaul und H. Zollinger, Helv. Chim. Acta **51**, 1449 (1968).
- ⁹⁾ G. A. Russell und P. Bruni, Tetrahedron **26**, 3449 (1970).
- ¹⁰⁾ N. F. Usacheva, V. M. Kazakova, I. G. Makarov und M. S. Khaikin, Zh. Strukt. Khim. **13**, 725 (1972) [Chem. Abstr. **78**, 15287 h (1973)].
- ¹¹⁾ G. A. Russell, E. G. Janzen und E. T. Strom, J. Am. Chem. Soc. **86**, 1807 (1964).