

Borchelate und Bormetallchelate, 4. Mitt.¹

Spektroskopische Untersuchungen an Diphenylborchelaten von Salicylaldehyd-Azomethinen

Eberhard Hohaus

Fachbereich 8 (Analytische Chemie), Universität-Gesamthochschule Siegen,
D-5900 Siegen 21, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen 18. September 1979. Angenommen 26. September 1979)

Boron Chelates and Boron Metal Chelates, IV: Spectroscopic Investigation of Salicylaldehyde Azomethine Diphenylboron Chelates

The i. r., u. v., ¹H n.m.r., ¹³C n.m.r., and ¹¹B n.m.r. spectra of several substituted diphenylboron chelates derived from salicylaldehyde azomethines were compared with respect to the influence of the amine substituent *R*. O—B—N-6-ring constitution of the chelates **29-32** [*R* = OH, NH₂, NHC₆H₅, N(CH₃)₂] can be deduced from the spectra.

[*Keywords: Boron chelates; Chelate ring constitution; Salicylaldehyde azomethines; Spectroscopy (i. r., u. v., and n. m. r. of chelates)*]

Einführung

Früher^{2,3} konnte gezeigt werden, daß Borchelate von Azomethinen des Salicylaldehyds bzw. 2-Hydroxyacetophenons auf einfache Weise zu erhalten sind. In neuerer Zeit^{1,4} wurden zur Untersuchung über Bildung und Stabilität in Abhängigkeit von der Aminkomponente weitere Chelate dieses Typs mit systematischer Variation des Substituenten *R* dargestellt und massenspektroskopisch untersucht.

Folgende Gründe machten jedoch eine eingehende spektroskopische Untersuchung dieser Chelatklasse erforderlich:

1. Die Darstellungen erfolgten im sog. „Eintopf“-Verfahren aus Salicylaldehyd, primären Aminen und Diphenylborsäureanhydrid. Von der Synthese der Azomethine und einer nachfolgenden Umsetzung mit der borhaltigen Komponente wurde abgesehen, da die Reinigung einer

Reihe Azomethine durch Umkristallisation nicht oder nur schwierig möglich ist. Dagegen konnten die Chelate mühelos umkristallisiert werden.

2. Die Massenspektren⁴ dieser Verbindungen sind relativ ähnlich und zur Beantwortung einiger weitergehender Strukturfragen nicht ausreichend.

3. Die wenigen ¹¹B-NMR-Daten⁴ zeigten keinen systematischen Einfluß des Substituenten *R* auf das Boratom.

4. Da bei den Chelaten mit Heteroatomen im Substituenten *R* [*R* = OH, NH₂, NHC₆H₅, N(CH₃)₂] die Möglichkeit der Bildung eines Chelat-7-Ringes besteht und dieser für das Salicylaldoxim-Chelat mit Borsäurebrenzkatechinester vorgeschlagen wurde⁵, war die spektroskopische Untersuchung dieser Verbindungsgruppe zur Ermittlung der Chelatringgröße notwendig.

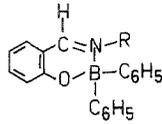
5. Ein wichtiger Grund für die eingehende Untersuchung der Chelate liegt jedoch in ihrer Anwendung zur Trennung und analytischen Bestimmung der Chelatkomponenten⁶. Beispielsweise gelang die dünnschicht-chromatographische Trennung sowohl von primären Aminen als auch von 2-Hydroxyketoverbindungen nach ihrer Umsetzung zu den in der Regel fluoreszierenden Chelaten. Weiterhin konnten die Amine nach ihrer dünnschicht-chromatographischen Trennung durch Besprühen der DC-Platte mit ethanolischer Salicylaldehyd-diphenylborchelatlösung im UV-Licht sichtbar gemacht werden.

Ergebnisse und Diskussion

Die Chelate sind im „Eintopf“-Verfahren aus den drei Komponenten, aus den Azomethinen und Diphenylborsäureanhydrid, aber auch aus den Aminen und dem Diphenylborchelatlösung des Salicylaldehyds darstellbar. Die zuletzt genannte Umsetzung wird für die Sichtbarmachung primärer Amine bei der Dünnschicht-Chromatographie ausgenutzt⁶.

Die größere Chelatstabilität der Diphenylborchelate aromatischer 2-Hydroxy-Azomethine mit O—B—N-Koordination gegenüber der der 2-Hydroxyketo-diphenylborchelate (O—B—O-Koordination) stimmt auch mit dem Ergebnis an Difluorborchelaten³ überein.

Von folgenden Diphenylborchelaten wurden IR-, UV- und NMR-Spektren aufgenommen und diskutiert. Massenspektroskopische Daten und Substanzcharakteristika werden von den bisher nicht untersuchten Verbindungen ergänzend mitgeteilt.



- | | | |
|--|--------|--|
| 1: R=H | 16: R= | 24: R= |
| 2: R=C ₂ H ₅ | 17: R= | 25: R= |
| 3: R=C ₂ H ₅ | 18: R= | 26: R= |
| 4: R=n-C ₃ H ₇ | 19: R= | 27: R= |
| 5: R=n-C ₄ H ₉ | 20: R= | 28: R= |
| 6: R=n-C ₆ H ₁₃ | 21: R= | 29: R=OH |
| 7a,b: R=n-C ₇ H ₁₅ | 22: R= | 30: R=NH ₂ |
| 8: R=n-C ₈ H ₁₇ | 23: R= | 31: R=NHC ₆ H ₅ |
| 9: R=n-C ₉ H ₁₉ | | 32: R=N(CH ₃) ₂ |
| 10: R=n-C ₁₀ H ₂₁ | | |
| 11: R=CH ₂ | | |
| 12: R=CH ₂ | | |
| 13: R=CH ₂ | | |
| 14: R=CH ₂ | | |
| 15: R=CH ₂ | | |

1. IR-Spektren

Die IR-Spektren der Chelate und zum Vergleich die einiger Chelatbildner zeigen folgende Charakteristika: Die OH-Valenzschwingung der Chelatbildner ist wegen der intramolekularen H-Brückenbindung und der sich daraus ergebenden Überlagerung mit den C—H-Valenzschwingungen nicht beobachtbar. Alle Chelat-Spektren weisen breite, meist schwache Banden um 3000—3050 cm⁻¹ auf, die den C—H-Valenzschwingungen der Aromaten zugehören. Die alkylsubstituierten Chelate absorbieren außerdem — mit längerem Alkylrest intensiver — bei 2800—3000 cm⁻¹ (aliphatische C—H-Valenzschwingung).

Die intensive C=N/C=C-Valenzschwingungsbande im Bereich 1600—1650 cm⁻¹ liegt in den Chelaten bei höherer Frequenz als in den Chelatbildnern (Ausnahme: **24**). Die Erhöhung der Bindungsordnung der C=N-Doppelbindung bei der Chelatbildung, die auch bei Diacetoxyborchelaten⁷ beobachtet wurde, ist offenbar eine Folge der Koordination am Stickstoffatom.

Lage der $C=N/C=C$ -Valenzschwingung [cm^{-1}] bei den Chelaten und einigen Chelatbildnern (Werte in Klammer); s = stark, m = mittel, w = schwach, br = breit:

1: 1633 s, **2**: 1640 s, **3**: 1630 s, **4**: 1642 s, **5**: 1636 s, **6**: 1635 s, **7 a**: 1646 s, **7 b**: 1642 s, **8**: 1640 s, **9**: 1647 s, **10**: 1637 s, **11**: 1640 s, **12**: 1626 s, **13**: 1625 s, **14**: 1632 s, **15**: 1636 s, **16**: 1628 s (1613 s), **17**: 1614 s, **18**: 1623 s, **19**: 1622 s, **20**: 1618 s (1615 s), **21**: 1628 s, **22**: 1617 s (1604 m, br), **23**: 1628 s (1610 s), **24**: 1610 s (1617 s), **25**: 1621 s (1600 w), **26**: 1619 s (1618 m), **27**: 1624 s (1615 m), **28**: 1620 s (1618 m), **29**: 1620 s (1615 s), **30**: 1601 s, **31**: 1601 s (1597 s), **32**: 1617 s.

Im Bereich $1250-1280\text{ cm}^{-1}$ und relativ lagekonstant um 1430 cm^{-1} sind Banden vorhanden, die aber bei diesen Verbindungen nicht sicher der C_6H_5-B -Gruppe⁸ zugeordnet werden können. Dagegen gehört die Bande $700-710\text{ cm}^{-1}$ den „out of plane“-C—H-Schwingungen der C_6H_5 -Gruppen am Bor⁹ an; diese intensive und sehr frequenzkonstante Bande ist in den untersuchten Chelatbildnern nicht vorhanden.

Einzelbeobachtungen: **1** mit $R = H$ hat eine mittelintensive Bande bei 3230 cm^{-1} , die die N—H-Valenzschwingung anzeigt. Die Chelate mit $R = n$ -Alkyl verhalten sich hinsichtlich der $C=N/C=C$ -Frequenz offenbar alternierend: Die Verbindungen mit ungerader Anzahl von C-Atomen im Alkylrest absorbieren etwa 10 cm^{-1} höherfrequent als die mit gerader Anzahl. Im Spektrum von **26** beobachtet man neben der zu erwartenden NH-Valenzschwingung (3265 cm^{-1}) auch eine OH-Bande (3455 cm^{-1}). Diese deutet auf die Existenz der Enolform mit der Gruppe $-N=C(OH)CH_3$ hin. Mit dem Vorhandensein zweier tautomerer Formen steht eine mit nur mittlerer Intensität auftretende C=O-Valenzschwingungsbande bei 1700 cm^{-1} (Ketoform) in Einklang. Der Chelatbildner von **26** weist dagegen nur eine breite Bande bei 3270 cm^{-1} auf, die wohl der NH-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Die Amidbande I erscheint bei 1660 cm^{-1} ; offenbar liegt die HNCO-Gruppe assoziiert vor. Die Spektren von **26** und dem Chelatbildner (KBr-Pressung) konnten mit Hilfe einer Anreicherung in Poly-(chlortrifluorethylen)-Öl in gleicher Weise erhalten werden.

Im Gegensatz zu **26** sind bei **27** und **28** die C=O-Valenzschwingungen des Chelates und Chelatbildners von nahezu gleicher Frequenz (**27**: 1678 cm^{-1} , **28**: 1713 cm^{-1}).

Die OH-Valenzschwingung von **29** ($R = OH$) findet sich als breite Bande bei etwa 3100 cm^{-1} (Chelatbildner 3380 cm^{-1}) und macht eine Assoziation der OH-Gruppe wahrscheinlich. In **30** liegt die NH_2 -Gruppe am Azomethin-Stickstoff nicht koordiniert vor: Zwei scharfe Banden bei 3280 und 3375 cm^{-1} charakterisieren die symm. und asymm. N—H-Valenzschwingung. Ein formal vorstellbares 7-Ring-Chelat mit an Bor gebundener $\overset{+}{N}H_2$ -Gruppe sollte langwelliger absorbieren. Aus

dem gleichen Grund ist auch für **31** der Chelat-6-Ring wahrscheinlich, da eine Bande bei 3320 cm^{-1} mit der N—H-Valenzschwingung einer unkoordinierten NHC_6H_5 -Gruppe korreliert (Chelatbildner 3290 cm^{-1}). Im Spektrum von **32** mit $R = \text{N}(\text{CH}_3)_2$ ist in diesem Bereich keine Bande mehr zu finden. Schwache Absorptionen unterhalb 3000 cm^{-1} zeigen die Methylgruppen von **32** an.

2. UV-Spektren

Die Chelate absorbieren in CHCl_3 im Wellenlängenbereich von etwa $260\text{--}300\text{ nm}$ sowie im langwelligeren Gebiet von etwa $340\text{--}400\text{ nm}$. Während die kurzwellige Bande wahrscheinlich Übergänge in den Aromaten und Wechselwirkungen der π -Elektronen des Benzolringes mit der Azomethinbindung beinhaltet, wird die langwellige Absorption Elektronenübergänge im gesamten System zugeschrieben³.

Lage und Intensität der Hauptmaxima einiger Chelate, gemessen in CHCl_3 z. A., $c = 4 \cdot 10^{-5}\text{ M}$, $d = 1\text{ cm}$, Gerät: PMQ II der Fa. Zeiss. Jeweils erster Wert: Wellenlänge [nm], Wert in Klammern: $\epsilon \cdot 10^4$ [$\text{mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$].

1: 392 (0,26), 285 (0,85); **2**: 383 (0,27), 283 (1,03); **3**: 383 (0,29), 280 (0,84); **5**: 383 (0,31), 285 (0,84); **11**: 383 (0,26), 285 (0,72); **12**: 390 (0,35), 285 (1,01); **13**: 385 (0,33), 280 (1,03); **14**: 390 (0,29), 290 (0,91); **15**: 400 (0,28), 290 (0,87); **16**: 338 (0,97), 265 (1,19); **17**: 350 (1,21), 305 (1,36), 270 (1,22); **18**: 340 (1,01), 275 (1,52); **19**: 353 (1,24); **20**: 340 (1,07), 268 (1,29); **21**: 340 (1,11), 270 (1,22); **22**: 340 (1,30), 270 (1,22); **23**: 345 (1,01), 270 (1,30); **24**: 343 (0,89), 263 (1,75); **25**: 345 (1,61); **26**: 350 (1,60), 270 (1,29); **29**: 365 (0,15); **30**: 370 (0,22), 280 (0,98); **31**: 345 (2,18), 300 (1,14).

Je nach Art des Substituenten am Azomethin-Stickstoffatom verändern sich Lage und Intensität der Absorptionsbanden. Da nur die langwelligste Bande ein charakteristisches Verhalten in Abhängigkeit des Substituenten zeigt, wird im wesentlichen nur diese zum Vergleich herangezogen.

Sehr lagekonstant absorbieren die alkylsubstituierten Verbindungen (etwa 385 und 285 nm). Aber auch die Chelate mit $R = \text{CH}_2\text{---Aryl}$ zeigen hinsichtlich Lage und Intensität praktisch gleiches Verhalten. Größere Unterschiede hierzu ergeben sich bei den aromaten-substituierten Verbindungen: Beide Absorptionen liegen kurzwelliger. Die ϵ -Werte, insbesondere für die langwellige Bande, sind deutlich größer (Wechselwirkung des aromatischen Restes mit dem Chelatsystem).

Um den elektronischen Einfluß des Substituenten R auf das UV-Spektrum festzustellen, erschien die weitere Untersuchung von **22** und **25** mit einer CH_3 - bzw. NO_2 -Gruppe in 4-Stellung des Phenyl-Substituenten in verschiedenen polaren Lösungsmitteln wichtig:

Lage und Intensität der Absorptionsmaxima von **22** und **25** und von **3** zum Vergleich. Lösungsmittel verschiedener Polarität, $c = 10^{-4}\text{ mol l}^{-1}$, $d = 0,5\text{ cm}$.

Erster Wert: Wellenlänge [nm], Wert in Klammern: $\epsilon \cdot 10^4$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], sh = Schulter.

Benzol **22**: 402 (0,38), 341 sh (0,73), 303 (1,14); **25**: 355 (1,42), 328 (1,44); **3**: 385 (0,32).

Aceton **22**: 394 (0,41); **25**: 350 (1,50); **3**: 376 (0,30).

Ethanol **22**: 337 (0,86), 318 (0,83), 302 sh (0,74); **25**: 374 (1,66), 236 (2,68); **3**: 377 (0,28), 278 (0,78).

Dimethylformamid **22**: 394 sh (0,28), 316 sh (1,04), 302 (1,08); **25**: 377 (1,60), 340 sh (1,08); **3**: 373 (0,32).

Acetonitril **22**: 391 (0,42), 312 sh (1,11), 303 (1,12), 272 sh (0,78), 258 (0,33), 249 (0,52), 234 sh (2,27), 226 (2,44); **25**: 352 (1,52), 325 (1,52), 278 sh (1,13), 258 (0,76), 249 (0,92), 228 (2,50); **3**: 371 (0,30), 277 (0,80), 230 (> 2).

Dimethylsulfoxid: **22**: 391 (0,50), 315 (1,11); **25**: 388 (1,92), 340 sh (0,80); **3**: 373 (0,30).

Im Gegensatz zu den Messungen in Chloroform ergeben sich in diesen Lösungsmitteln für die langwellige Absorption beim Übergang von $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ (**22**) zu $R = \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ (**25**) hypsochrome Effekte, die mit einer Erhöhung der Absorptionsintensität verbunden sind. In Ethanol scheint bei **22** die Intensität der langwelligen Absorption so gering zu sein, daß keine Bande meßbar war. Die 337 nm-Bande fügt sich auch hinsichtlich ihrer Intensität besser in die zweite (kurzwelligere) Bandengruppe ein. Die Meßergebnisse zeigen, daß Lage und Intensität der langwelligsten Absorption offenbar von den elektronischen Effekten der Substituenten am Azomethin-Stickstoffatom abhängen: Beim Wechsel von elektronenliefernden zu elektronenziehenden Substituenten treten Blauverschiebung und Intensitätserhöhung ein.

Lage und Intensität des langwelligsten Maximums werden durch die unterschiedliche Polarität des Lösungsmittels wenig beeinflusst. Das beweisen auch die Messungen an **3** mit $R = \text{C}_2\text{H}_5$.

Zur Prüfung auf Chelat-7-Ringe wurden von **29**, **30** und **31** die Absorptionsspektren ebenfalls in mehreren Lösungsmitteln aufgenommen.

UV-spektroskopische Daten der Chelate **29**, **30** und **31**: Lösungsmittel angegeben, $c = 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$, $d = 0,5 \text{ cm}$. Wellenlänge [nm], in Klammern: $\epsilon \cdot 10^4$ [$\text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$], sh = Schulter.

Benzol **29**: 365 (0,12), 309 (0,28); **30**: 366 (0,36); **31**: 346 (2,06), 300 (1,06).

Aceton **29**: 365 (0,08); **30**: 355 (0,44); **31**: 345 (2,42).

Ethanol **29**: 266 (3,46), 261 (3,39), 241 (2,94); **30**: 328 (0,54), 274 (2,21); **31**: 348 (2,40), 300 (1,08), 236 (3,24).

Dimethylformamid **29**: 346 (0,65), 315 (0,49), 303 (0,49); **30**: 356 (0,48), 289 (1,03); **31**: 351 (2,37), 298 (1,10).

Acetonitril **29**: 354 (0,16), 280 (0,52), 265 (0,74), 257 sh (0,82), 229 (> 4); **30**: 355 (0,42), 285 (1,62), 244 (1,99), 227 (2,00); **31**: 344 (2,33), 301 (0,95), 238 (2,48).

Dimethylsulfoxid **29**: 362 (0,26); **30**: 357 (0,52), 292 (0,98); **31**: 357 (2,43), 302 (1,04).

In den unpolaren Lösungsmitteln Benzol und Chloroform ergibt sich für die langwelligste Bande ein zunehmend hypsochromer Effekt in der Reihenfolge der Substituenten: NH_2 , OH und NHC_6H_5 . Entsprechend gilt für Aceton die Reihenfolge: OH , NH_2 , NHC_6H_5 . Diese Umkehrung bei den Chelaten mit $R = \text{NH}_2$ und OH beruht möglicherweise auf einer unterschiedlich starken Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen diesen Gruppen und der Ketogruppe des Acetons.

Im Fall von **29** ($R = \text{OH}$) erscheint die langwelligste Bande in Ethanol bei 266 nm. Diese Bande gehört wahrscheinlich zur zweiten Bandengruppe (vgl. **22**). Mit zunehmender Polarität der Lösungsmittel werden die Wellenlängenunterschiede der betrachteten Banden geringer. Die Absorptionsintensität nimmt in der Regel in der Reihenfolge der Chelate mit $R = \text{OH}$, NH_2 und NHC_6H_5 zu (Ausnahmen: Ethanol und *DMF*).

Bei den Verbindungen **29**, **30** und **31** ergeben sich aus den UV-spektroskopischen Daten aus folgenden Gründen Hinweise auf Chelat-6-Ringe:

1. Die Spektren sind denen der 6-Ring-Chelate **22**, **25** und **3** ähnlich.

2. Die bei **29**, **30** und **31** veränderte Lage der langwelligsten Bande in den verschiedenen polaren Lösungsmitteln spricht für den Chelat-6-Ring, da die Gruppen OH , NH_2 und NHC_6H_5 als Reste R in exocyclischer Stellung wahrscheinlich stärkere Wechselwirkungen mit den Lösungsmittel-Molekülen eingehen können als wenn die Heteroatome dieser Gruppen in Chelat-7-Ringe eingebaut wären.

3. NMR-Spektren

a) $^1\text{H-NMR}$

Aus den Protonen-Kernresonanzspektren der Chelate und einiger Chelatbildner sind folgende Daten zu entnehmen:

1: 6,6—7,5 (m, 14 H, arom. H), 8,54 (d, $J = 11,6$ Hz, 1 H, CH), 11,60 (d, $J = 11,6$ Hz, 1 H, NH, Austausch mit D_2O : NH-Signal entfällt, CH-Signal s), Gerät: Bruker WH-400 (400, 163 MHz).

2: 3,22 (d, $J \approx 1,3$ Hz, 3 H, CH_3), 6,6—7,7 (m, 14 H, arom. H), 8,86 (s, breit, 1 H, CH).

3: 0,94 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH_3), 3,53 (q, $J = 7$ Hz, CH_2), 6,6—7,7 (m, 14 H, arom. H), 8,87 (s, 1 H, CH).

4: 0,60 (t, $J = 6,5$ Hz, 3 H, CH_3), 0,85—1,50 (m, 2 H, $\beta\text{-CH}_2$), 3,50 (t, $J = 7,5$ Hz, $\alpha\text{-CH}_2$), 6,7—7,7 (m, 14 H, arom. H), 8,84 (s, 1 H, CH).

5: 0,62 (t, $J = 6$ Hz, 3 H, CH_3), 0,80—1,35 (m, 4 H, β - und $\gamma\text{-CH}_2$), 3,52 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6,7—7,7 (m, 14 H, arom. H), 8,86 (s, 1 H, CH).

6: (CD_3CN): 0,78 (t, $J = 5$ Hz, 3 H, CH_3), 0,90—1,50 (m, 8 H, β - bis $\epsilon\text{-CH}_2$), 3,50 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6,6—7,65 (m, 14 H, arom. H), 8,40 (s, 1 H, CH).

7a: (CD_3CN): 0,50—1,40 (m, 13 H, CH_3 und β - bis $\zeta\text{-CH}_2$, Schwerpunkte: CH_3 0,82, β - bis $\zeta\text{-CH}_2$ 1,08), 3,47 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, $\alpha\text{-CH}_2$), 6,6—7,5 (m, 14 H, arom. H), 8,37 (s, 1 H, CH).

7b: (CD_3CN): 0,60—1,50 (m, 13 H, CH_3 und β - bis ζ - CH_2 , Schwerpunkte: CH_3 0,82, β - bis ζ - CH_2 1,04), 3,51 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, α - CH_2), 6,60—7,65 (m, 14 H, arom. H), 8,40 (s, 1 H, CH).

8: (CD_3CN): 0,65—1,45 (m, 15 H, CH_3 und β - bis η - CH_2 , Schwerpunkte: CH_3 0,86, β - bis η - CH_2 1,08), 3,52 (t, $J = 7$ Hz, 2 H, α - CH_2), 6,60—7,60 (m, 14 H, arom. H), 8,43 (s, 1 H, CH).

9: (CD_3CN): 0,65—1,45 (m, 17 H, CH_3 und β - bis ϑ - CH_2 , Schwerpunkte: CH_3 0,87, β - bis ϑ - CH_2 1,08), 3,50 (t, 2 H, α - CH_2), 6,60—7,60 (m, 14 H, arom. H), 8,43 (s, 1 H, CH).

10: 0,65—1,50 (m, 19 H, CH_3 und β - bis ι - CH_2 , Schwerpunkte: CH_3 0,85, β - bis ι - CH_2 1,01 und 1,19), 3,50 (t, 2 H, α - CH_2), 6,70—7,70 (m, 14 H, arom. H), 8,82 (s, 1 H, CH).

11: 4,79 (s, 2 H, CH_2), 6,70—7,60 (m, 19 H, arom. H), 8,26 (s, 1 H, CH).

12: [$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$]: 4,83 (s, 2 H, CH_2), 6,30—8,60 (m, 18 H, arom. H), 8,90 (s, 1 H, CH).

13: 2,39 (s, 3 H, CH_3), 4,81 (s, 2 H, CH_2), 6,70—7,70 (m, 17 H, arom. H), 8,96 (s, 1 H, CH).

14: 4,86 (s, 2 H, CH_2), 6,70—8,70 (m, 18 H, arom. H), 8,99 (s, 1 H, CH).

15: 4,90 (s, 2 H, CH_2), 6,70—8,65 (m, 18 H, arom. H), 9,01 (s, 1 H, CH).

16: 6,75—7,85 (m, 19 H, arom. H), 9,10 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

16: 6,70—8,00 (m, 9 H, arom. H), 8,77 (s, 1 H, CH), 13,22 (s breit, 1 H, OH).

17: 6,70—8,60 (m, arom. H), 9,47 (s, CH).

18: 6,70—8,70 (m, 18 H, arom. H), 9,18 (s, 1 H, CH).

19: 6,50—8,10 (m, 21 H, arom. H), 9,12 (s, 1 H, CH).

20: 1,68 (s, 3 H, CH_3), 6,70—7,80 (m, 18 H, arom. H), 8,92 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

20: 2,33 (s, 3 H, CH_3), 6,60—7,80 (m, 8 H, arom. H), 8,71 (s, 1 H, CH), 13,41 (s, 1 H, OH).

21: (CD_3CN): 2,08 (s, 3 H, CH_3), 6,60—7,70 (m, 18 H, arom. H), 8,47 (s, 1 H, CH).

22: 2,23 (s, 3 H, CH_3), 6,60—7,80 (m, 18 H, arom. H), 9,05 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

22: 2,36 (s, 3 H, CH_3), 6,80—7,90 (m, 8 H, arom. H), 8,94 (s, 1 H, CH), 13,24 (s, 1 H, OH).

23: 6,80—8,00 (m, 18 H, arom. H), 9,12 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

23: 6,80—7,90 (m, 18 H, arom. H), 8,95 (s, 1 H, CH), 13,22 (s, 1 H, OH).

24: 6,80—8,20 (m, 18 H, arom. H), 9,23 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

24: 6,60—8,40 (m, 8 H, arom. H), 9,06 (s, 1 H, CH), 12,50 (s, 1 H, OH).

25: 6,50—8,30 (m, 18 H, arom. H), 9,20 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

25: 6,50—8,40 (m, 8 H, arom. H), 8,94 (s, 1 H, CH), 10,21 (s, 1 H, OH).

26: 2,02 (s, 3 H, CH_3), 6,70—7,80 (m, 18 H, arom. H), 9,03 (s, 1 H, CH), 10,01 (s breit, 1 H, NH);

Chelatbildner von

26: 2,12 (s, 3 H, CH₃), 6,70—7,90 (m, 8 H, arom. H), 8,88 (s, 1 H, CH), 10,03 (s, 1 H, NH), 13,26 (s, 1 H, OH).

27: 2,37 (s, CH₃), 6,70—7,95 (m, 18 H, arom. H), 9,05 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

27: 2,61 (s, 3 H, CH₃), 6,50—8,30 (m, 8 H, arom. H), 8,96 (s, 1 H, CH), 12,72 (s, 1 H, OH).

28: 1,27 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH₃), 4,27 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CH₂), 6,60—7,95 (m, 18 H, arom. H), 9,19 (s, 1 H, CH);

Chelatbildner von

28: 1,35 (t, $J = 7$ Hz, 3 H, CH₃), 4,24 (q, $J = 7$ Hz, 2 H, CH₂), 6,50—8,20 (m, 8 H, arom. H), 8,93 (s, 1 H, CH), 10,24 (s, OH).

29: 6,30—7,40 (m, 14 H, arom. H), 8,38 (s, 1 H, CH).

30: 6,62 (s, 2 H, NH₂), 6,75—7,65 (m, 14 H, arom. H), 8,30 (s, 1 H, CH).

31: 6,70—7,90 (m, 19 H, arom. H), 8,22 (s, 1 H, CH), 10,63 (s, 1 H, NH);

Chelatbildner von

31: 6,60—7,70 (m, 9 H, arom. H), 8,26 (s, 1 H, CH), 10,42 (s, 1 H), 10,74 (s, 1 H). Die letzten beiden Signale treten nach Zusatz von D₂O mit verminderter Intensität auf (NH, OH).

32: 2,63 (s, CH₃), 6,70—7,80 (m, 14 H, arom. H), 8,73 (s, CH).

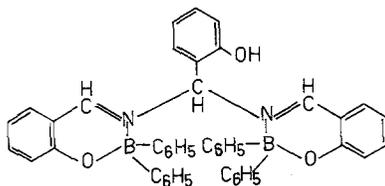
Das Signal der phenolischen OH-Protonen der Chelatbildner um $\delta = 13$ ppm ist infolge der Substitution durch die B(C₆H₅)₂-Gruppe bei der Chelatbildung nicht mehr zu beobachten. Dies beweist, daß die borhaltige Gruppe an das Sauerstoffatom gebunden ist. Die Zuordnung dieser Signale zur phenolischen OH-Gruppe der Chelatbildner ist auch deswegen gesichert, da diese nach dem Austausch von H durch D (Schütteln der Lösung mit D₂O) entfallen.

Während die Azomethin-Protonen der untersuchten Chelatbildner in DMSO in der Regel im Bereich $\delta = 8,9 \pm 0,2$ ppm absorbieren, sind die der entsprechenden Chelate um etwa 0,2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Dieser Effekt, der der Koordination des benachbarten N-Atoms an das Bor zuzuschreiben ist, wurde bei der Chelatbildung auch mit der Diacetoxybor-Gruppe gefunden⁷. Bemerkenswert ist der Vergleich von Chelaten mit Chelatbildnern aus Toluidinen: In **20** und **22** ist das Azomethin-Proton gegenüber dem des Chelatbildners um etwa 0,2 bzw. 0,1 ppm — wie bei den anderen Verbindungen — entschirmt, während die Methyl-Protonen der Tolygruppen bei der Chelatbildung um etwa 0,6 bzw. 0,1 ppm stärker abgeschirmt werden. Bei den Diacetoxyborchelaten tritt bei der Chelatbildung dagegen keine Signalverschiebung für die Azomethin-Protonen auf, jedoch eine Entschirmung der Methyl-Protonen⁷. Offensichtlich verhindern die voluminösen Phenylreste der Diphenylborgruppe eine mesomere Wechselwirkung der Tolygruppe, denn hier absorbieren die Methyl-Protonen nach der Chelatbildung bei höherem Feld.

Der Vergleich von Chelaten und Chelatbildnern untereinander zeigt, daß Gruppen mit freien Elektronenpaaren am Heteroatom, wie OH (**29**), NH₂ (**30**), NHC₆H₅ (**31**) und N(CH₃)₂ (**32**), eine merkliche Abschirmung des Azomethinprotons bewirken.

Das Vorliegen von Chelat-6- und nicht von -7-Ringen bei **30**, **31** und **32** wird aus der chemischen Verschiebung der NH₂-Protonen ($\delta = 6,62$ ppm bzw. $5,69$ ppm in CD₃CN), des NHC₆H₅-Protons ($\delta = 10,63$ ppm) und der N(CH₃)₂-Protonen ($\delta = 2,63$ ppm) wahrscheinlich gemacht. Bei einer Koordination des Bors an die Aminogruppe (Chelat-7-Ring) wäre infolge der Positivierung des Aminstickstoffs eine stärkere Entschirmung der betrachteten Protonen zu erwarten. Der Unterschied der chemischen Verschiebung der Protonen der NH₂- und der NHC₆H₅-Gruppe von **30** und **31** wird aus der Stellung des Substituenten-Stickstoffes zwischen dem positiviertem Chelatring-Stickstoff und der Phenylgruppe bei **31** verständlich. Massenspektrometrische Untersuchungen⁴ ergeben übereinstimmend eine größere Beweglichkeit des NHC₆H₅-Wasserstoffes.

Die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Chelates aus Ammoniak bestätigt eindeutig, daß dieses in der Salicylaldimin-Struktur **1** vorliegt. Da aus Salicylaldehyd und Ammoniak kein Salicylaldimin sondern nur Hydrosalicylamid darstellbar ist, wurde früher¹⁰ als weitere Strukturmöglichkeit das Bis(diphenylbor)-Chelat des Hydrosalicylamids diskutiert.



b) ¹³C-NMR

Das ¹³C-NMR-Signal des Azomethin-Kohlenstoffatoms ist gegenüber denen anderer C-Atome infolge seiner Lage bei tiefem Feld eindeutig zuzuordnen.

Die chemische Verschiebung dieses Signals gibt Aufschluß über den elektronischen Effekt, der durch den Substituenten *R* verursacht wird. Andererseits interessiert die Differenz $\Delta \delta^{13}\text{C}$ Chelat-Chelatbildner, um den Einfluß der Diphenylborgruppe festzustellen. Die Größe von $\delta^{13}\text{C}$ des Azomethin-C-Atoms sollte jedoch auch einen Hinweis auf die Chelatringgröße der Verbindungen mit heteroatomhaltigen Substituenten *R* geben. Die NMR-Messung der Chelate mit aromatischen Rest am Azomethin-Stickstoff (**16**, **22** und **25**) ergab für $\delta^{13}\text{C}$ etwa 165 ppm.

$\delta^{13}\text{C}$ [ppm] des Azomethin-Kohlenstoffatoms an einigen Chelaten und Chelatbildnern (Werte in Klammern):

16: 165,1 (163,3); **22**: 164,5 (162,5); **25**: 166,8 (165,6); **31**: 159,4 (156,2).

Die CH_3 - bzw. NO_2 -Gruppe in 4-Stellung der Phenylgruppe schirmt das C-Atom um 0,6 ppm ab bzw. entschirmt um 1,7 ppm im Vergleich zur phenylsubstituierten Verbindung **16**. Diese Größenordnung für die Abschirmung (0,8 ppm) und die Entschirmung (2,3 ppm) findet man auch bei den Chelatbildnern. Die Signale von **16**, **22** und **25** sind gegenüber denen der entsprechenden Chelatbildner um etwa 1–2 ppm zu tieferem Feld verschoben. Diese Entschirmung $\Delta \delta^{13}\text{C}$ des Azomethin-C-Atoms ist dem Einfluß der Koordination der $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppe an das Azomethin-N-Atom zuzuschreiben. **31** und in stärkerem Maße **32** ($\delta^{13}\text{C} = 150,0$ ppm; gemessen in CDCl_3) zeigen erwartungsgemäß Signale bei höherem Feld. Aus der Tatsache, daß $\Delta \delta^{13}\text{C}$ bei **31** etwa 3 ppm beträgt, darf auf das Vorliegen eines 6-Ring-Chelates geschlossen werden. Die entsprechenden Signale der Chelat-7-Ringe sollten nur unwesentlich gegenüber denen der Chelatbildner verschoben sein, da das B-Atom nicht am benachbarten Azomethin-N-Atom gebunden wäre.

c) $^{11}\text{B-NMR}$

Zusätzlich zu den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurde von den Substanzen mit heteroatomhaltigem Rest *R* (Chelate **29**–**32**) ^{11}B -NMR-Spektren aufgenommen. Die chemische Verschiebung $\delta^{11}\text{B}$ beträgt für Substanz **29**: 6,5, für **30**: 6,1, für **31**: 6,8 und für **32**: 6,0 ppm.

Die dicht beieinander liegenden δ -Werte stehen mit dem favorisierten O—B—N-6-Ring in Einklang: ^{11}B -NMR-Messungen an ähnlichen Verbindungen, bei denen ausschließlich die Chelat-6-Ring-Struktur zu diskutieren ist, ergaben ebenfalls chemische Verschiebungen $\delta^{11}\text{B}$ von etwa +6 ppm⁴.

4. Massenspektren

Die wichtigsten Signale in den Massenspektren der früher⁴ nicht untersuchten Verbindungen **7 a**, **7 b**, **9** und **32** werden folgenden Ionen zugeordnet:

7 a: 382 ($M^+ - \text{H}$, 1,1%), 306 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 100%), 284 ($M^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}$, 0,9%), 234 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_5\text{H}_{12}$, 1,7%], 220 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_6\text{H}_{14}$, 5,2%], 208 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_7\text{H}_{14}$, 21,6%], 130 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_7\text{H}_{15} - \text{C}_6\text{H}_5$, 6,6%].

7 b: 383 (M^+ , 0,8%), weitere Fragment-Ionen wie **7 a**, rel. Intensität prakt. gleich.

9: 410 ($M^+ - \text{H}$, 1,2%), 334 ($M^+ - \text{C}_6\text{H}_5$, 100%), 284 ($M^+ - \text{C}_9\text{H}_{19}$, 1,5%), 234 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_7\text{H}_{16}$, 2,3%], 220 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_8\text{H}_{18}$, 5,0%], 208 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_9\text{H}_{18}$, 14,8%], 130 [$(M^+ - \text{C}_6\text{H}_5) - \text{C}_9\text{H}_{19} - \text{C}_6\text{H}_5$, 3,5%].

32: 328 (M^+ , 2,2%), 284 [$M^+ - N(CH_3)_2$, 4,8%], 251 ($M^+ - C_6H_5$, 100%), 235 [$(M^+ - C_6H_5) - CH_4$, 23,0%], 208 ($M^+ - CH_2NCH_3$, 8,9%), 206 [$M^+ - NH(CH_3)_2$, 12,3%], 130 [$(M^+ - C_6H_5) - N(CH_3)_2 - C_6H_5$, 7,8%].

Die Fragment-Ionen $C_7H_4N^+$, $C_7H_5N^+$, $C_6H_5BO^+$, $C_6H_5BOH^+$, $(C_6H_5)_2B^+$, $(C_6H_5)_2BO^-$ und $(C_6H_5)_2BOH^+$, die für diese Chelatgruppe signifikant sind, werden ebenfalls beobachtet.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer IR-Spectrophotometer 457 (3–5 mg Substanz/1,5 g KBr).

UV-Spektren: Registrierendes Spektralphotometer Typ DMR 21 der Fa. Zeiss.

1H -NMR-Spektren: Varian A-56/60, δ -Werte bez. auf int. *TMS*, Lösungsmittel: $(CD_3)_2SO$, sonst angegeben.

^{13}C -NMR-Spektren: Bruker WP 60 (15,08 MHz), Protonen-Breitbandentkopplung, Spektrenbreite 4000 Hz, Zahl der akkumulierten Spektren 3000–15000, δ -Werte bez. auf int. *TMS*, Lösungsmittel: $(CD_3)_2SO$, sonst angegeben.

^{11}B -NMR-Spektren: Multikern-NMR-Spektrometer Typ Bruker WP 200 (64, 21 MHz). δ -Werte bez. auf ext. $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$ -Standard. Lösungsmittel: C_6D_6 .

MS-Spektren: Varian MAT, Typ CH7, 70 eV.

Molmassen: Knauer Dampfdruck-Osmometer (Aceton, 37 °C).

Darstellung und Charakterisierung der in ¹ nicht beschriebenen Chelate¹¹

Die Chelate **7a**, **7b** und **9** wurden jeweils aus einer ethanolischen Lösung von 3,05 g (25 mmol) Salicylaldehyd und 4,31 g (12,5 mmol) Diphenylborsäureanhydrid in 75 ml Ethanol und 25 mmol *n*-Alkylamin, gelöst in wenigen ml Ethanol, durch kurzes Erhitzen zum Sieden dargestellt. Reinigung durch dreimaliges Umkristallisieren aus Ethanol. Trocknung bei 50 °C im Vakuum. Ausb. 50–55% d. Th. **7a** bildet sich nach kurzer Zeit, **7b** nach längerem Stehenlassen der Lösung. Elementaranalysen und Spektren beider Substanzen sind praktisch identisch.

7a *N*-Salicyliden-*n*-heptylamin-diphenylborchelate, Schmp. 80 °C, gelbe filzige Substanz, Fluoreszenz in festem Zustand intensiv hellblau.

$C_{26}H_{30}BNO$ (383,3). Ber. C 81,46, H 7,89, B 2,82, N 3,65.

Gef. C 81,8, H 8,0, B 2,7, N 3,6.

Mol.-Masse (osmometrisch) = 386.

7b wie **7a**, jedoch Schmp. 90 °C, grüngelbe Kristalle, Fluoreszenz in festem Zustand intensiv blaugrün.

Gef. C 81,85, H 7,95, B 2,8, N 3,6.

Mol.-Masse (osmometrisch) = 393.

9 *N*-Salicyliden-*n*-nonylamin-diphenylborchelate, Schm. 79 °C, hellgelb, Fluoreszenz in festem Zustand intensiv hellblau.

$C_{28}H_{34}BNO$ (411,4). Ber. C 81,75, H 8,33, B 2,63, N 3,40.

Gef. C 82,2, H 8,45, B 2,4, N 3,2.

Mol.-Masse (osmometrisch) = 408.

Bemerkenswert erscheint das Schmp.-Verhalten der alkylsubstituierten

Chelate **2**–**10**. Die ersten Glieder der homologen Reihe zeigen eine stetige Schmp.-Abnahme (**2**: 181, **3**: 148, **4**: 113, **5**: 104, **6**: 94°C), bei **7** mit $R = n\text{-C}_7\text{H}_{15}$ treten zwei Formen (**7a**: 80, **7b**: 90°C) auf, **8** schmilzt höher (104°C), danach liegen die Schmp. wieder tiefer (**9**: 79, **10**: 66°C). Bei den Verbindungen **7** ist offenbar eine Kettenlänge des Alkylrestes erreicht, die die Kristallisation auch in einer anderen Form zuläßt.

3,05 g (25 mmol) Salicylaldehyd, 1,50 g (25 mmol) *N,N*-Dimethylhydrazin und 4,31 g (12,5 mmol) Diphenylborsäureanhydrid wurden in 100 ml Methanol gelöst. Die anfänglich ausgefallene Substanz löst sich beim Erhitzen. Umkristallisation aus Methanol. Ausb. 6,45 g (78,6% d. Th.).

32 *Salicylaldehyd-N,N-dimethylhydrazon-diphenylborchelate*, Schmp. 168°C, gelb, zeigt keine Fluoreszenz.

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{O}$ (328,2). Ber. C 76,85, H 6,45, B 3,29, N 8,54.

Gef. C 77,15, H 6,45, B 3,2, N 8,5.

Dank

Den Herren Prof. Dr. *F. Umland*, Münster, und Prof. Dr. *H. Nöth*, München, sei für die Förderung der Arbeit und die Aufnahme der ^{11}B -NMR-Spektren gedankt.

Diese Arbeit wurde durch eine Sachbeihilfe der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bonn-Bad Godesberg, unterstützt.

Literatur

- ¹ Als 3. Mitt. gilt: *F. Umland* und *E. Hohaus* mit Beiträgen von *W. Riepe*, *K. Brodte*, *C. Schleyerbach* und *D. Szonn*, Untersuchungen über borhaltige Ringsysteme vom Chelattyp, Forschungsbericht des Landes Nordrhein-Westfalen Nr. 2538. Opladen: Westdeutscher Verlag, 1976.
- ² *F. Umland* und *C. Schleyerbach*, *Angew. Chem.* **77**, 426 (1965); *Angew. Chem.*, Int. Ed. (Engl.) **4**, 432 (1965).
- ³ *F. Umland*, *E. Hohaus* und *K. Brodte*, *Chem. Ber.* **106**, 2427 (1973).
- ⁴ *E. Hohaus* und *W. Riepe*, *Z. Naturforsch.* **29b**, 663 (1974).
- ⁵ *A. T. Balaban*, *C. N. Rentea* und *M. Băcescu-Roman*, *Rev. Roum. Chim.* **10**, 865 (1965), zit. nach *C. A.* **64**, 11196 (1966).
- ⁶ *E. Hohaus*, unveröffentlichte Ergebnisse, 1978.
- ⁷ *S. M. Tripathi* und *J. P. Tandon*, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **40**, 983 (1978).
- ⁸ *L. J. Bellamy*, *W. Gerrard*, *M. F. Lappert* und *R. L. Williams*, *J. Chem. Soc. (London)* **1958**, 2412.
- ⁹ *H. Weidmann* und *H. K. Zimmerman*, *Liebigs Ann. Chem.* **620**, 4 (1959).
- ¹⁰ *C. Schleyerbach*, Dissertation, Techn. Hochschule Hannover, 1965.
- ¹¹ *H. Fricke*, Staatsexamensarbeit Fach Chemie, Münster, 1974.