

Pyrazolonderivate VII
Synthese und Struktur von Metallchelatkomplexen mit
4-Aminomethylen- Δ^2 -pyrazolinon-(5)-Liganden

Eine ^{15}N -, ^1H - und ^{13}C -NMR-Studie

Wolfgang Freyer^{a, *} und Reiner Radeglia^b

^a Zentralinstitut für Optik und Spektroskopie, Akademie der Wissenschaften der DDR, DDR-1199 Berlin-Adlershof

^b Zentralinstitut für Physikalische Chemie, Akademie der Wissenschaften der DDR, Bereich physikalische Methoden der analytischen Chemie, DDR-1199 Berlin-Adlershof

(Eingegangen 25. Februar 1980. Angenommen 29. April 1980)

Synthesis and Structure of Metal Complexes with 4-Aminomethylene- Δ^2 -pyrazolinone-(5) Ligands

In the reaction of 4-aminomethylene- Δ^2 -pyrazolin-5-ones with metal acetates new chelate complexes with a ligand-metal ratio of 2:1 are formed. For structural investigations ^{15}N -labeled compounds and azomethines of the pyrazole type are also prepared. The ^{15}N -, ^{13}C -, and ^1H -chemical shifts have been measured in CDCl_3 . Chemical shifts as well as coupling constants nJ (^{13}C — ^{15}N) $n = 1, 2$; 2J ($\text{HC}=\text{N}$); 2J ($=\text{CH}$ — ^{15}N) are discussed with regard to the structure of metal complexes and azomethines. It has been shown that complex formation causes a considerable change of the π -electron structure within the merocyanin part.

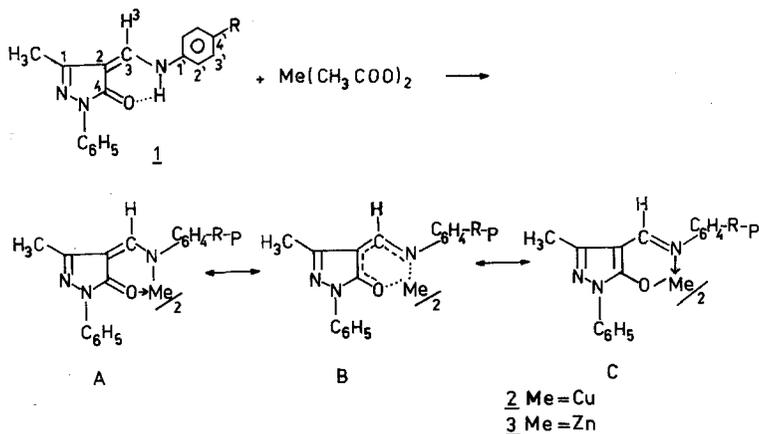
[Keywords: Complex formation; Coupling constants, ^{15}N —H and ^{15}N — ^{13}C ; Enaminopyrazolones; NMR spectroscopy (^{15}N , ^{13}C , ^1H); Pyrazole azomethines]

Einleitung

Verbindungen vom Typ **1** existieren in Lösung und im Feststoff als (*Z*)-4-Aminomethylen- Δ^2 -pyrazolin-5-one mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung^{1, 2}.

Es war von Interesse festzustellen, ob solche Verbindungen mit Metallionen komplexierbar sind. Kürzlich sind einige Metallkomplexe von offenkettigen Enaminoketonen³ und von Fünf- und Sechsring-Heterocyclen bekannt geworden^{4, 5}.

Wir berichten hier erstmalig über die Synthese und Struktur von im Anilinteil substituierten Cu(II)- und Zn(II)-Chelatkomplexen **2** und **3**.



<i>R</i>	—N(CH ₃) ₂	—OCH ₃	—H	—H*	—Cl	—NO ₂
Verb.	1 a	1 b	1 c	1 d *	1 e	1 f
Verb.	2 a	2 b	2 c	2 d *	2 e	2 f
Verb.	3 a	3 b	3 c	3 d *	—	—

* ¹⁵N-markierter Anilinstickstoff.

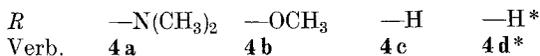
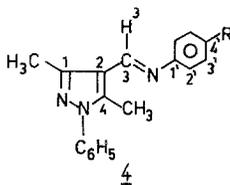
Gießt man eine etwa 60—70 °C heiße Lösung von **1** in Ethanol mit einer Lösung von Kupfer(II)-acetat oder Zinkacetat in Ethanol der gleichen Temperatur zusammen und erwärmt noch einige Minuten, fallen die Kupfer(II)-Komplexe als schwarzviolette Niederschläge, die der Zinkkomplexe als gelblich-weiße Niederschläge in Ausbeuten von mehr als 90% aus. Die Komplexe sind aus organischen Lösungsmitteln umkristallisierbar, wobei sich ein Lösungsmittelgemisch aus Ethanol/Benzol (1:1) als günstig erwiesen hat. Die Elementaranalyse weist ein Metall—Ligandenverhältnis von 1:2 aus.

Die Komplexe **2** und **3** lassen sich theoretisch an Hand der Strukturen A, B und C beschreiben. Im Falle der Struktur C wäre eine Umorientierung der π -Elektronen bei der Komplexierung von **1** die Folge.

Bei einigen Enaminocarbonylverbindungen mit intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung vom Typ NH...O=C, d. h. wo auf Grund des Tautomeriegleichgewichts das Proton am Enaminstickstoff lokalisiert ist, wird bei der Chelatisierung die Ausbildung der Azomethinstruktur diskutiert^{4, 6}. Bei vollständigem Bindungsausgleich wäre die Struktur B realisiert. Solche Bindungsverhältnisse sind z. B. bei Metallkomplexen des Acetylacetons⁷ oder anderen β -Diketonen⁶ an Hand von ¹³C-NMR-Daten belegt.

Durch Kombination von ^{15}N -, ^{13}C -, ^1H -NMR- und IR-Spektroskopie soll geklärt werden, welche Konstitution den Metallchelate-komplexen **2**, **3** zukommt.

Wir haben daher zusätzlich im exocyclischen Molekülteil ^{15}N -markierte Verbindungen einschließlich neuartiger Azomethine vom Pyrazoltyp **4** synthetisiert und in die Untersuchungen einbezogen.



* Azomethinstickstoff ^{15}N -markiert.

Diskussion und Ergebnisse

^{15}N - und ^1H -NMR-Daten

Die ^{15}N -chemische Verschiebung von **1 d** liegt mit 103,1 ppm bei wesentlich tieferem Feld als $\delta(^{15}\text{N})$ für N,N-dialkylsubstituierte Enaminoketone (vgl. Tab. 2). Der Grund dafür dürfte in einer bei **1 d** zusätzlichen Wechselwirkung des fast planaren Enaminstickstoffs mit dem Anilinteil liegen. Da $\delta(^{15}\text{N})$ -Daten von N-phenylsubstituierten Enaminoketonen noch nicht beschrieben sind, wurde versucht, den Einfluß einer Substitution von N-Alkyl gegen N-Aryl auf $\delta(^{15}\text{N})$

Tabelle 1. ^{15}N -chemische Verschiebungen^a und beobachtete $J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ -Kopplungskonstanten^b der Verbindungen **1 d**, **3 d**, **4 d**^c

	1 d	3 d	4 d
$\delta(^{15}\text{N})$	103,1	176,7	292,8
$^1J(^{15}\text{N}-\text{C}-3)$	16,5	9,9	6,6
$^1J(^{15}\text{N}-\text{C}-1')$	16,5	7,7	—
$^2J(^{15}\text{N}-\text{C}-2)$	—	—	6,6
$^2J(^{15}\text{N}-\text{C}-2')$	—	—	3,3
$^3J(^{15}\text{N}-\text{C}-3')$	2,2	—	—

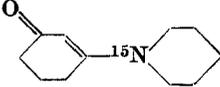
^a Bezogen auf $^{15}\text{NH}_4^+$ (gesättigte $^{15}\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung, angesäuert); Lösungsmittel: CDCl_3 .

^b Aus ^{13}C -NMR-Spektren.

^c Bezifferung der Atompositionen siehe Formelschema bzw. Tabelle 5.

qualitativ abzuschätzen. Wie die Werte der Tabelle 2 zeigen, läßt sich der Phenylsubstituentenparameter zu $\delta(^{15}\text{N})$ etwa 20–30 ppm annehmen. Somit erscheint $\delta(^{15}\text{N})$ von **1d** als vernünftig.

Tabelle 2. ^{15}N -NMR-Daten zur Abschätzung des Einflusses eines Phenylsubstituenten in Enaminsystemen

	$\delta(^{15}\text{N})$ [ppm] ^a	Lit.
	71,8	8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{—}^{15}\text{N}$ 	48,6	8
$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}=\text{CH—}^{15}\text{NH—C}_6\text{H}_5$	68,4	8
$(\text{CH}_3)_2\text{=}^+\text{CH—CH}=\text{CH—}^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	99,3 (N-1 und N-2)	9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{=}^+\text{NH}=\text{CH—CH}=\text{CH—}^{15}\text{N}(\text{CH}_3)_2$	119,5 (N-1); 109,6 (N-2)	9
$\text{C}_6\text{H}_5\text{=}^+\text{NH}=\text{CH—CH}=\text{CH—}^{15}\text{NHC}_6\text{H}_5$	127,3 (N-1 und N-2)	9

^a Alle Werte auf $^{15}\text{NH}_4^+$ -Standard mittels $\delta(^{15}\text{NH}_4)^+ = \delta(\text{CH}_3^{15}\text{NO}_2) + 352,5$ und Literaturangaben³¹ umgerechnet.

Beim Übergang von **1d** zum Zinkchelat **3d** weist $\delta(^{15}\text{N})$ eine Tieffeldverschiebung von etwa 74 ppm auf. Beim entsprechenden Azomethin vom Pyrazoltyp **4d** ist das ^{15}N -Signal im Vergleich zu **3d** um 116 ppm und gegenüber **1d** um 190 ppm zu tieferem Feld verschoben. Der $\delta(^{15}\text{N})$ -Wert 292,8 ppm für **4d** liegt im erwarteten Bereich¹⁰.

$\delta(^{15}\text{N})$ für **3d** liegt somit zwischen den Werten für **1d** und **4d**. Allein durch eine schwache koordinative Wechselwirkung des Zn-Atoms mit dem freien Elektronenpaar am Azomethinstickstoffatom (Formelbild C) ist die Hochfeldverschiebung von **3d** im Vergleich zu **4d** nicht zu erklären. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die Mediumbeeinflussung von $\delta(^{15}\text{N})$ eines sp^2 -hybridisierten Stickstoffatoms. Bei schwacher Wechselwirkung, hervorgerufen durch Wasserstoffbrückenbindung und Zn-Koordinaten betragen die diamagnetischen Verschiebungen für ^{15}N nur etwa 6–20 ppm. Bei Protonierung des Stickstoffatoms beträgt die Hochfeldverschiebung für ^{15}N dagegen bis 130 ppm und fällt damit in den Bereich von $\delta(^{15}\text{N})$ für **3d**. Ebenso bewirkt eine Metallkomplexierung eines Azostickstoffatoms eine ähnlich große Hochfeldverschiebung³². Daraus folgt bereits, daß eine Beschreibung der

Komplexe durch die Strukturen A oder C nicht zutreffend ist. Diese Annahme wird auch durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ für **1d**, **3d** und **4d** gestützt (Tabelle 1). So betragen $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C}-3)$ und $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C}-1')$ für **1d** jeweils 16,5 Hz. Da für Aniline und Enamine Verbindungen, deren freies Elektronenpaar vorwiegend p-Charakter aufweist, der *Fermi*-Kontaktterm den Hauptbeitrag zur Kopplung liefert^{14,15}, gilt die *Binschsche* Beziehung $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C}) = -0,0125 S_C \cdot S_N$ [$S_C \cdot S_N =$ Produkt der s-Charaktere (in %) der koppelnden Kerne]¹⁶.

Tabelle 3. Solvenseinfluß auf $\delta(^{15}\text{N})^a$ in Verbindungen mit sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom

Verb.	Lösungsmittel	$\delta(^{15}\text{N})$	Lit.
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	CDCl_3	301,8	10
	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	282,0	10
	CF_3COOH	162,7	10
Pyridin- ¹⁵ N	Gasphase	297,9	12
Pyridin- ¹⁵ N	—	291,6; 289	11, 12
Pyridin- ¹⁵ N	CHCl_3	283,3	12
Pyridin- ¹⁵ N	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	260,2	12
Pyridin- ¹⁵ N	CF_3COOH	181,1	11
Chinolin- ¹⁵ N	CCl_4	288,5	11
Chinolin- ¹⁵ N	CH_3OH	273,7	11
Chinolin- ¹⁵ N	H_2SO_4	159,4	11
Imidazol- ¹⁵ N	H_2O ($pH = 9,6$)	145,2	13
Imidazol Zn-Komplex	H_2O	125,0	13

^a Werte auf $^{15}\text{NH}_4^+$ -Standard umgerechnet.

Beträgt der s-Charakter der an der C—¹⁵N-Bindung beteiligten Hybridorbitale jeweils 33%, d. h. sp^2 -Hybridisierung, errechnet sich $^1J(^{15}\text{N}-^{13}\text{C})$ zu etwa 14 Hz. Die ermittelten Werte für **1d** stimmen befriedigend mit dem theoretisch berechneten überein. Daraus und aus dem Wert von $^1J(^{15}\text{N}-\text{H}) = 92$ Hz für **1d**¹ folgt eine sp^2 -Hybridisierung des Stickstoffatoms, wobei das einsame Elektronenpaar ein nahezu reines p_z -Orbital besetzt. Für Verb. **4d**, dessen Azomethinstickstoff ebenfalls sp^2 -hybridisiert ist, treten von obiger Beziehung starke Abweichungen auf. Der Grund dafür liegt, ähnlich wie bei anderen Systemen mit sp^2 -hybridisiertem Stickstoff und s-Charakter des freien Elektronenpaares, im kleinen Kontaktbeitrag und zusätzlichen Beiträgen von Orbital- und Dipolterm zur Kopplung^{15,17}.

Der „ σ -lone pair“-Effekt dürfte auch dafür verantwortlich sein, daß

1J (^{15}N — ^{13}C -1') für **4d** nicht beobachtet wird. Im Gegensatz zu **1d** wird für **4d** eine Kopplung 2J (^{15}N — ^{13}C -2) beobachtet. Der Wert von 6,6 Hz steht im Einklang mit denen anderer Azomethine¹⁸.

Im Falle des Zn-Chelates **3d** nimmt 1J (^{15}N — ^{13}C -3) den Wert 9,9 Hz und 1J (^{15}N — ^{13}C -1') den Wert 7,7 Hz an. Beide Werte liegen, verglichen mit denen von **1d**, niedriger. Es ist daher anzunehmen, daß die Bindungsverhältnisse in den Metallkomplexen durch eine Struktur mit ausgeglichenen π -Bindungsordnungen (Formelbild B) beschrieben werden können.

Diesen Befund spiegeln auch die ^1H -NMR-Spektren der Verb. **1**—**4** wider. Als Kriterien werden hier δ ($=\text{C}-\text{H}$); δ ($\text{H}-\text{C}=\text{N}-$) und 2J ($=\text{CH}-^{15}\text{N}$) sowie 2J ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) der Verb. **1**—**4** herangezogen.

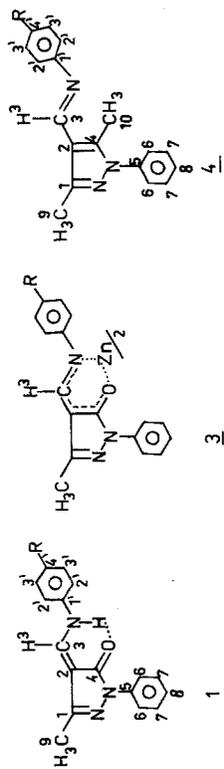
Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, liegen die Werte für δ ($=\text{CH}$) der Metallchelate, verglichen mit denen der Enamine, um etwa 0,3—0,6 ppm bei tieferem Feld und nähern sich denen für δ ($\text{H}-\text{C}=\text{N}$) der Pyrazolazomethine. Dabei scheint die Differenz für δ ($=\text{CH}$)

Tabelle 4. ^1H -chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten vom Typ 2J ($^{15}\text{N}-\text{H}$) für ausgewählte Verbindungen **1**, **3**, **4** [δ (^1H) in ppm]^a

Verb.	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ =\text{C}-\text{C} \end{array}$	Δ	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{N} \end{array}$	2J ($^{15}\text{N}-\text{H}$ -3) [Hz]
1a	7,77		—	—
3a	8,23	0,46	—	—
4a	—		8,52	—
1b	7,79		—	—
3b	8,18	0,39	—	—
4b			8,54	—
1d	7,88		—	< 1 ^b
3d	8,24	0,36	—	2,3
4d			8,5	3,6
4d				3,5 ^c
4d				0,5 ^d

^a TMS-Standard; Lösungsmittel: CDCl_3 ; ^b -40°C ;
^c $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$; ^d CF_3COOH .

Tabelle 5. ¹³C-chemische Verschiebungen von 4-Aminomethylen-Δ²-pyrazolin-5-onen (1) deren Zn-Chelate 3 und Azomethine vom Pyrazolotyp 4^a



Verb.	C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	C-8	C-9	C-10	C-1'	C-2'	C-3'	C-4'	OCH ₃
1b	147,8	102,0	143,1	165,4	138,9	118,5	128,6	124,1	12,5	—	131,6	118,5	114,9	157,5	55,4
3b	149,4	100,8	157,7	162,9	138,7	120,5	128,6	125,2	12,5	—	142,3	121,7	114,8	157,7	55,5
4b	150,1	116,5	151,7	140,9	139,0	125,1	129,1	127,9	12,9	11,9	146,5	121,7	114,3	157,6	55,4
1d^b	148,0	102,9	142,5	165,5	138,9	118,5	128,6	124,2	12,6	—	138,3	117,0	129,8	125,5	—
3d^b	149,6	101,0	158,4	163,1	138,5	120,5	128,6	125,2	12,5	—	148,9	120,9	129,6	125,8	—
4d^b	150,2	116,4	153,3	141,3	138,9	125,1	129,1	128,0	12,9	11,9	153,4	120,6	129,1	125,0	—

^a Lösungsmittel: CDCl₃; TMS-Standard; die Bezifferung der Atompositionen erfolgte willkürlich.

^b ¹⁵N-markiert.

zwischen Enamin und entsprechendem Metallchelate um so größer zu sein, je stärker die Donatorgruppe im Phenylrest des Anilinteils ist.

Der Vergleich der Kopplungskonstanten 2J ($=\text{CH}-{}^{15}\text{N}$) für **1 d**, **3 d** und **4 d** zeigt eine deutliche Abstufung. Während der Wert für **4 d** mit 3,6 Hz der *trans*-Orientierung von Wasserstoffatom und „lone pair“ am Azomethinstickstoff entspricht¹⁹, fällt bei Protonierung des Azomethinstickstoffes 2J ($\text{H}-\text{C}={}^{15}\text{N}$) in Übereinstimmung mit anderen protonierten Azomethinen auf 0,5 Hz¹⁹. Für die Enaminstruktur **1 d** ist 2J ($=\text{CH}-{}^{15}\text{N}$) < 1 Hz (-40°C)¹, in Übereinstimmung mit Werten, die an anderen Enaminsystemen erhalten wurden^{20, 21}. Für das Metallchelate **3 d** liegt 2J ($=\text{C}-{}^{15}\text{N}$) mit 2,3 Hz wiederum zwischen den Werten von Enamin und Azomethin.

Diskussion der ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren

Das bisher gewonnene Bild über die Struktur der Metallchelate wird durch die ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Daten komplettiert. Die Zuordnung der in Tabelle 5 aufgeführten chemischen Verschiebungen sowie der Kopplungskonstanten erfolgte mit Hilfe der ${}^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Off-Resonance und durch Differenzbildung der Spektren von ${}^{15}\text{N}$ - und ${}^{14}\text{N}$ -isotopomeren Verbindungen.

Zur eindeutigen Zuordnung der beiden Signale für die ipso-C-Atome C-1' und C-5 in **1 c**, deren Resonanzfrequenzen dicht beieinanderliegen und im Falle von **1 d**, dessen Spektrum auf Grund der Kopplung mit dem ${}^{15}\text{N}$ -Kern drei Signale aufweist, wurde das entsprechende Differenzspektrum ${}^{15}\text{N}-{}^{14}\text{N}$ gebildet. Aus Abb. 1 ist klar ersichtlich, daß C-1' bei höherem Feld absorbiert als C-5.

Bei Verb. **4 c** bestand das Problem in der Zuordnung der Atome C-3 und C-1'. Die Resonanzfrequenzen beider C-Atome liegen so dicht beieinander, daß im Spektrum von **4 c** nur ein Signal erscheint. Bei **4 d** wird auf Grund der Kopplung mit ${}^{15}\text{N}$ ein Dublett mit unterschiedlicher Intensität beobachtet. Klärung brachte hier die ${}^{13}\text{C}$ - $\{^1\text{H}\}$ -Off-Resonance-Technik.

Für das Methinatom C-3 wird auf Grund der Nachbarschaft mit dem ${}^{15}\text{N}$ -Atom ein Doppeldublett, für das quartäre Atom C-1' dagegen nur ein Singulett erhalten (Abb. 2).

Die auffallendste Veränderung im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum ist die Tieffeldverschiebung der Signale für C-3 (14–16 ppm) und C-1' (etwa 10 ppm) beim Übergang von den Enaminocarbonylverbindungen zu den Zn-Komplexen. Das Signal für C-4 wird dagegen nur um 2,4 ppm zu höherem Feld verschoben. Interessant ist, daß sich die ${}^{13}\text{C}$ -chemische Verschiebung für C-4' nur unwesentlich ändert. Da jedoch der Wert für dieses C-Atom in Anilinderivaten von der Hybridisierung des N-Atoms

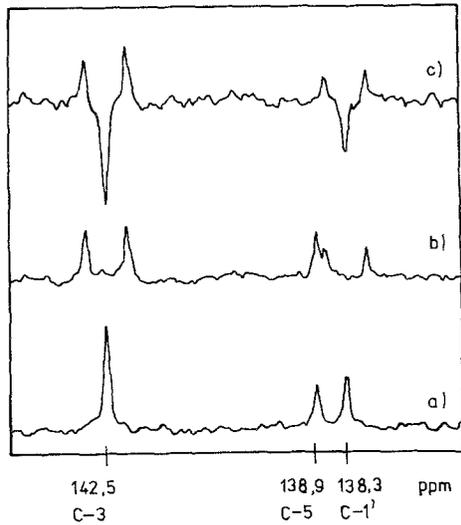


Abb. 1. Ausschnitt aus dem protonenrauschentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektrum für die Zuordnung der ipso-C-Atome C-5 und C-1' von **1c**; *a* **1c**; *b* ^{15}N -markierte Verb. **1d**; *c* Differenzspektrum **1d**–**1c**

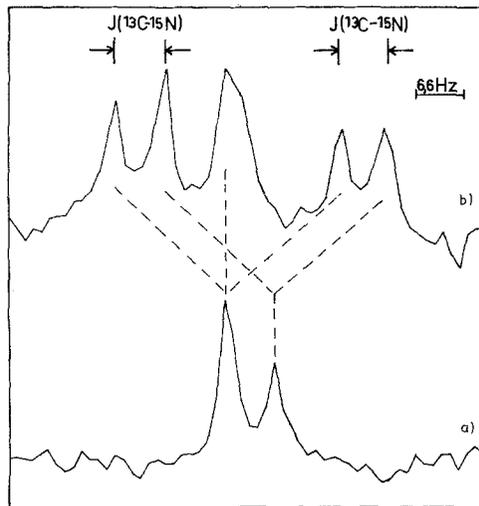
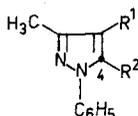


Abb. 2. Zuordnung von $\delta(^{13}\text{C})$ für die Atome C-3 und C-1' der Verb. **4d**. *a* Aufnahme unter Protonenrauschentkopplung, *b* ^{13}C - $\{^1\text{H}\}$ -off-resonance

abhängig ist (Anilin/Trifluoressigsäure²⁵: 130,7 ppm; Anilin²⁶: 119,0 ppm; Benzalanilin²⁷: 125,9 ppm; N,N-Diphenyltrimethinperchlorat⁷: 126,3 ppm), folgt beim Vergleich von **1**, **3** und **4**, daß in **1** bereits der Enaminstickstoff sp²-hybridisiert ist.

Einer Diskussion bedürfen die unterschiedlichen Änderungen der δ (¹³C)-Werte bezüglich der Atome C-3 und C-4, die im Falle des C-4-Atoms im Vergleich zu BF₂-Chelaten offenkettiger Enaminoketone¹⁰ gering sind. Als mögliche Ursache könnte die relative Unempfindlichkeit der ¹³C-chemischen Verschiebung des Carbonyl-C-Atoms auf Substituentenvariation (und damit der Elektronendichte) am β -C-Atom von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen angeführt werden²⁸. Um dennoch den δ (¹³C)-Wert für C-4 für die Hydroxypyrazolform (Formelbild C) abschätzen zu können, sind die δ (¹³C-4)-Werte für verschiedene Pyrazolssysteme in Tabelle 6 zusammengestellt. Eine Vergrößerung des π -Systems durch Substitution am C-2-Atom scheint nur geringen Einfluß auf δ (¹³C-4) auszuüben. Demnach sollte der Erwartungsbereich für C-4 zwischen 146—155 ppm liegen. Die gefundenen Werte für die Zn-Chelate liegen mit 163 ppm bei wesentlich tieferem Feld.

Tabelle 6. ¹³C-chemische Verschiebungen des C-4-Atoms in verschiedenen Pyrazol-derivaten



R ¹	R ²	(C-4)	Lit.
H	C ₆ H ₅	143,6	—
CH=N—C ₆ H ₅	CH ₃	141,3	
H	OH	145,8	22
		154,8	33
H	OC ₂ H ₅	155,9	23
COCH ₂ Cl	OCH ₃	155,6	24

Auf eine Änderung der Elektronenstruktur beim Übergang zu den Metallkomplexen deuten auch die Werte für ¹J (¹³C-3—H-3) und ³J (C-4—H-3) hin. So beträgt ¹J (¹³C—H-3) in **1c** 168,3 Hz und ³J (C-4—H-3) = 8,8 Hz, im Zn-Komplex **3c** dagegen nur noch 160 Hz bzw. 7,7 Hz.

IR-Spektren

Die diskutierten NMR-Daten werden auch durch IR-Untersuchungen im Bereich 1500—1800 cm^{-1} der Verb. 1—4 belegt, obwohl die Interpretation der Banden nicht trivial ist. Sicher ist jedoch, daß die Bande für $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (gekoppelt) in den Zn- und Cu-Metallkomplexen (ist wahrscheinlich durch Gerüstschwingungen der Aromaten unterhalb 1600 cm^{-1} maskiert) im Vergleich zu 1 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$ etwa 1660 cm^{-1}) nach geringeren Wellenzahlen verschoben ist. Zusätzlich wird nach der Komplexbildung eine Bande hoher Intensität bei etwa 1530 cm^{-1} beobachtet, die wahrscheinlich auf das $\text{C}^{\text{---}}\text{C}^{\text{---}}\text{C}$ -Fragment zurückzuführen ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß NMR-Untersuchungen (^{15}N , ^{13}C , ^1H) und IR-Messungen für die Metallkomplexe mit 4-Aminomethylen- Δ^2 -pyrazolin-5-on Liganden eine Struktur mit weitestgehendem Bindungsausgleich wahrscheinlich machen (Formelbild B).

Experimenteller Teil

Die ^{15}N -NMR-*Fouriertransform*-Spektren wurden bei 9,12 MHz mit einem Bruker-Spektrometer HX 90 R mit Deuteriumlock (13,81 MHz) unter Protonenrauschentkopplung gemessen. Zur Anregung wurden Pulsängen von 25 bzw. 50 μs (1 scan) und Pulsabstände von 10 s verwendet. Gespeichert wurde der F.I.D. mittels des Bruker-Nicolet-Computers. Maximal wurden 100 scans akkumuliert. Die Proben wurden in Form 0,5—1 molarer CDCl_3 -Lösungen mit externem Standard (gesättigte wäßrige K^{15}NO_2 -Lösung) gemessen. Die Werte für $\delta(^{15}\text{N})$ sind auf den $^{15}\text{NH}_4^+$ -Standard umgerechnet.

Die ^{13}C -NMR-*Fouriertransform*-Spektren der 0,5—1 molaren CHCl_3 -Lösungen wurden mit dem gleichen Spektrometer bei 22,63 MHz mit und ohne $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Rauschentkopplung aufgenommen. Es wurde mit Impulsängen von 3,5 bzw. 4,5 μs und einer Wiederholzeit von 0,91 bzw. 2 s angeregt. Maximal wurden 52 000 scans (ohne Entkopplung) akkumuliert. Alle $\delta(^{13}\text{C})$ -Werte sind auf *TMS* bezogen.

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A-60-Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen. Die $\delta(^1\text{H})$ -Werte sind auf *TMS* bezogen. Die IR-Spektren wurden mit einem Spektralphotometer Typ IR 12 der Firma Beckman registriert. Die Bandenlagen sind gegenüber Polystyrol als Standard korrigiert.

Die Synthese der Verbindungen 1a—f ist unter ²⁹ beschrieben. Für die Darstellung ^{15}N -markierter Verbindungen kam ^{15}N -Anilin mit etwa 98%iger ^{15}N -Anreicherung der Fa. Isocommerz Leipzig zur Anwendung.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Cu- und Zn-Komplexe 2a—2f und 3a—3d

10 mmol des entsprechenden 4-Aminomethylen- Δ^2 -pyrazolin-5-ons (1) werden in 60—70°C heißem Ethanol gelöst. Zu dieser Lösung gibt man eine ethanolische Lösung der gleichen Temperatur, die 5 mmol des entsprechenden

Tabelle 7. Übersicht über die synthetisierten Metallkomplexe **2**, **3** mit 4-Aminomethylen-pyrazolin-5-on-Liganden und Azomethine vom Pyrazoltyp **4**

Verb.	Ausb., % d. Th.	Schmp. [°C]	Bruttoformel Mol.-Gew.	Ber.: C Gef.: C	H	N
2 a	90	242—244	C ₃₈ H ₃₈ N ₈ O ₂ Cu 702,28	64,98	5,45	15,96
				64,73	5,28	15,72
2 b	95	228	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₄ Cu 676,21	63,94	4,77	12,43
				63,64	4,52	12,31
2 c, 2 d	95	279	C ₃₄ H ₂₈ N ₆ O ₂ Cu 616,15	66,27	4,58	13,64
				66,11	4,32	13,44
2 e	95	282	C ₃₄ H ₂₆ Cl ₂ N ₆ O ₂ Cu 685,05	59,61	3,83	12,27
				59,32	3,61	12,01
2 f	85	302—304	C ₃₄ H ₂₆ N ₈ O ₆ Cu 706,15	57,83	3,73	15,88
				57,50	3,51	15,74
3 a	90	239—241	C ₃₈ H ₃₈ N ₈ O ₂ Zn 704,12	64,82	5,44	15,92
				64,45	5,31	15,67
3 b	95	292—294	C ₃₆ H ₃₂ N ₆ O ₄ Zn 678,05	63,77	4,76	12,40
				63,56	4,73	12,35
3 c, 3 d	90	258	C ₃₄ H ₂₈ N ₆ O ₂ Zn 617,99	66,07	4,57	13,60
				66,10	4,52	13,51
4 a	85	116	C ₂₀ H ₂₂ N ₄ 318,41	75,44	7,65	17,59
				75,23	7,61	17,46
4 b	90	125	C ₁₉ H ₁₉ N ₃ O 305,36	74,73	6,27	13,76
				74,75	6,25	13,71
4 c, 4 d	80	73	C ₁₈ H ₁₇ N ₃ 275,34	78,51	6,22	15,26
				78,61	6,12	15,34

Metallacetats enthält. Anschließend erhitzt man noch eine halbe Stunde unter Rückfluß. Der gebildete Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem Ethanol gewaschen und aus Ethanol/Benzol (1:1) umkristallisiert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Azomethinen 4 a—4 d des 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-formyl-pyrazols

10 mmol 1-Phenyl-3,5-dimethyl-4-formyl-pyrazol³⁰ werden in Methanol bei etwa 40 °C gelöst und mit einer methanolischen Lösung, die 10 mmol des entsprechendenamins enthält, versetzt. Nachdem man dieser Mischung etwa 2—3 Tropfen Eisessig zugesetzt hat, erhitzt man eine Stunde am Rückfluß. Sollte das Azomethin beim Abkühlen auf Raumtemperatur nicht ausfallen, engt man die Lösung im Vakuum ein. Der Niederschlag wird abgesaugt und bis zur Schmelzpunkt Konstanz aus Methanol oder Ethanol umkristallisiert.

Literatur

- 1 *W. Freyer*, J. prakt. Chem. **320**, 521 (1978).
- 2 *W. Freyer* und *R. Radeaglia*, Mh. Chem. **109**, 1093 (1978).
- 3 *T. J. Mc Gee* und *J. L. Walter*, Spectroscopy Letters **11**, 765 (1978).
- 4 *L. N. Kurkovskaja*, *N. N. Šapet'ko*, *I. Ja. Kvitko*, *L. V. Alam*, *E. A. Panfilova* und *A. V. El'cov*, Ž. strukt. Chim. **19**, 620 (1978).
- 5 *O. S. Wolfbeis* und *E. Ziegler*, Z. Naturforsch. **32b**, 1077 (1977).
- 6 *N. N. Šapet'ko*, *S. S. Berestova*, *V. G. Medvedeva*, *A. P. Skoldinov* und *Ju. S. Andrejčikov*, Dokl. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Chim. **234**, 876 (1977).
- 7 *C. A. Wilkie* und *D. T. Haworth*, J. Inorg. nucl. Chem. **40**, 195 (1978).
- 8 *W. Schwotzer* und *W. v. Philipsborn*, Helv. chim. Acta **60**, 1501 (1977).
- 9 *A. J. Jones*, *H. Mc Nab* und *P. Hanisch*, Aust. J. Chem. **31**, 1005 (1978).
- 10 *M. Allen* und *J. D. Roberts*, J. Org. Chem. **45**, 130 (1980).
- 11 *P. S. Pregosin*, *E. W. Randall* und *A. I. White*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. II, **1972**, 1.
- 12 *R. O. Duthaler* und *J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 4969 (1978).
- 13 *M. Alei*, *L. O. Morgan* und *W. E. Wageman*, Inorg. Chemistry **17**, 2288 (1978).
- 14 *T. Axenrod*, *M. J. Wieder*, *Tun Khin*, *G. A. Webb*, *H. J. C. Yeh* und *S. Bulusu*, Org. Magn. Resonance **12**, 1 (1979).
- 15 *J. M. Schulman* und *T. Venanzi*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 4701 (1976).
- 16 *G. Binsch*, *J. B. Lambert*, *B. W. Roberts* und *J. D. Roberts*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 5564 (1964).
- 17 *Tun Khin* und *G. A. Webb*, Org. Magn. Resonance **11**, 487 (1978).
- 18 *R. L. Lichter*, *D. E. Dorman* und *R. Wasylshen*, J. Amer. Chem. Soc. **96**, 930 (1974).
- 19 *H. J. C. Yeh*, *N. Ziffer*, *D. M. Jerina* und *D. R. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc. **95**, 2741 (1973); *W. Freyer*, Z. Chem., im Druck.
- 20 *A. K. Bose* und *I. Kugajewsky*, Tetrahedron **23**, 1489 (1967).
- 21 *L. Tsai*, *J. V. Silverton* und *H. T. Lingh*, J. Org. Chem. **43**, 4415 (1978).
- 22 *G. E. Hawkes*, *E. W. Randall*, *J. Elquero* und *C. J. Marzin*, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1977**, 1024.
- 23 *J. Feeney*, *G. A. Newman* und *P. J. S. Pawwels*, J. Chem. Soc. (C) **1970**, 1842.
- 24 *L. N. Kurkovskaja*, *N. N. Šapet'ko*, *A. S. Vitvickaja* und *I. Ja. Kvitko*, Ž. org. Chim. **13**, 1750 (1977).
- 25 *D. F. Ewing*, Org. Magn. Resonance **12**, 499 (1977).
- 26 *H. Spieseke* und *W. G. Schneider*, J. Chem. Physics **35**, 731 (1961).
- 27 *N. Inamoto*, *K. Kushida*, *S. Masuda*, *H. Ohta*, *S. Satoh*, *Y. Tamura*, *K. Tokumaru*, *K. Tori* und *M. Yoshida*, Tetrahedron Letters **1974**, 3617.
- 28 *G. R. Bedford* und *P. J. Taylor*, Org. Magn. Resonance **9**, 49 (1977).
- 29 *W. Freyer* und *G. Tomaschewski*, J. prakt. Chem. **319**, 905 (1977).
- 30 *I. L. Fínar* und *M. Manning*, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 2793.
- 31 *M. Witanowski*, *L. Stefaniak*, *S. Szymanski* und *H. Januszewski*, J. Magn. Resonance **28**, 217 (1977).
- 32 *P. S. Pregosin* und *E. Steiner*, Helv. Chim. Acta **59**, 376 (1976).
- 33 *W. Freyer*, *H. Köppel* und *R. Radeaglia*, J. prakt. Chem. (im Druck).