

Zur Struktur von (Pyrazolinonyl)-(hydroxypyrazolylium)methanperchloraten NMR-, IR- spektroskopische Studien und Kristallstruktur

The Structure of (Pyrazolinonyl)-(hydroxypyrazolylium)methanperchlorates
NMR, IR Spectroscopic Studies and Crystal Structure

Christian Burschka

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg

Eyup Akgün und Ulf Pindur*

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität, Am Hubland, D-8700 Würzburg

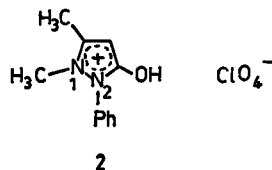
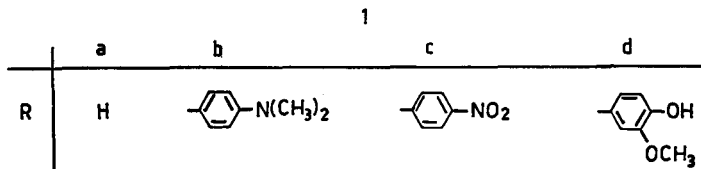
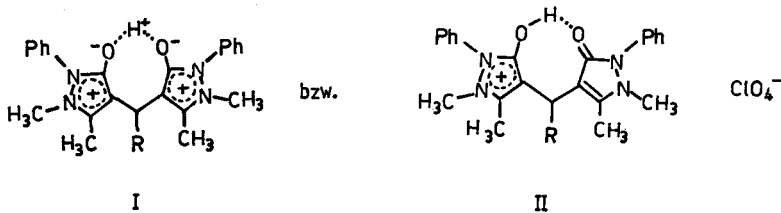
Z. Naturforsch. **38b**, 373-377 (1983); eingegangen am 27. September 1982

Spectroscopic Studies, Crystal Structure, (Pyrazolinonyl)-(hydroxypyrazolylium)methane Cations

The structures of **1a-1d** were investigated by spectroscopic methods and in the case of **1a** in addition by X-ray diffraction. **1a**, vicarious for the compounds **1**, is stabilized in solution and in the crystal by an intramolecular hydrogen bond in an eight-membered ring. The IR and NMR spectra show that **1** exhibit a symmetrical structure. In the case of **1a** the molecular structure is affected by unsymmetrical packing and electrostatic effects in the crystal and is therefore approximated best between the forms I and II.

Di(pyrazolinonyl)-methane (Diantipyryl-methane) werden als Komplexbildner zur Bestimmung von Schwermetallen eingesetzt [1]. In Reaktionen von Phenazon (Antipyrin®, 1.2-Dihydro-1.5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-on) mit Formaldehyd und anderen aliphatischen sowie aromatischen Aldehy-

den ist es uns gelungen, unter Perchlorsäure-Katalyse erstmals die Methan-Kationen **1** zu erhalten [2.] Damit ist die Möglichkeit gegeben, die bei den analytischen Schwermetallbestimmungen bisher in Lösung erzeugten Kationen einer Strukturanalyse zu unterwerfen.



* Sonderdruckanforderungen an U. Pindur.

Vergleicht man die ^{13}C -NMR-Verschiebungen dieser Monokationen **1** mit dem von uns kürzlich isolierten Pyrazolium-Kation **2** [3], so wird eine gute Übereinstimmung gefunden. Die Ringkohlenstoffe erfahren insgesamt bei C-3 und C-5 eine Hochfeldverschiebung (Tab. I) im Vergleich zur Phenazon-Base, was auf eine erhöhte Elektronendichte der Pyrazolringe verbunden mit einem quasi 6π -aromatischen (delokalisierten) System schließen läßt.

Im Rahmen der NMR-Zeitskala spiegeln die Verbindungen **1** (^1H -, ^{13}C -NMR, gemessen bis -70°C) eine Symmetrieebene wider. Das nicht konzentrationsabhängige OH-Signal von **1** in den ^1H -NMR-Spektren bei tiefem Feld ($\delta = 10\text{--}14$ ppm) und das Fehlen einer typischen Carbonylstreckschwingung oberhalb 1600 cm^{-1} sowie das Auftreten einer νOH im Bereich von $3700\text{--}2700\text{ cm}^{-1}$ im Festkörper-IR-Spektrum sollten einen Protonenchelat wahrscheinlich machen (Tab. II) [4].

Tab. I. ^{13}C -NMR-Verschiebungen der Ring-C-Atome (δ [ppm]) von **1**, **2** und Phenazon in DMSO-d_6 .

	C-3	C-4	C-5
1a	160,9	103,3	148,0
1b	159,6	104,6	148,3
1c	159,7	104,4	148,2
1d	159,6	105,5	145,5
2	160,3	92,7	152,6
Phenazon	167,6	98,0	159,6

Tab. II. Charakteristische IR-Absorptionsbanden (νcm^{-1}) von **1** und **2** (KBr-Preßling).

Verbindungen	νOH	$\nu\text{C}=\text{O}$
1a	3300–2700	1590
1b	3680–3260	1590
1c	3540, 3200–2700	1590–1580
1d	3660–2750	1590
2	3600–3300	1600

Für das Symmetrie-Phänomen im Rahmen der NMR-Zeitskala lassen sich prinzipiell zwei Modelle diskutieren: eine schnelle OH-Tautomerie (Zustand II) oder eine symmetrische Struktur des Grundzustandes, wobei in beiden Kernen nahezu vollständiger Ausgleich der Bindungsalternanz mit einem Gewinn an Resonanzenergie herrscht (Zustand I). Die IR-spektroskopischen Befunde sollten die Alternativstruktur I zur Beschreibung des Grundzustandes von **1** stützen. Um die daraus abgeleitete Chelatisierung sowie die postulierte Ein-

ebnung für beide Pyrazolkerne zu sichern, wurde am Beispiel der Modellverbindung **1a** die Konformation des Kations im Kristall untersucht.

Das über eine Röntgenstrukturanalyse erhaltene Molekülmodell ist in Abb. 1 veranschaulicht. Seine Form, wie auch die Packung im Kristall (vgl. Abb. 2), wird erwartungsgemäß primär vom Valenzwinkel des Brückenatoms C12 geprägt, der mit $111,5(7)^\circ$ nur wenig vom idealen Tetraederwinkel abweicht. Zwischen den Pyrazolkernen und den Phenylresten besteht offenbar keine Konjugation, da die entsprechenden Ebenen Winkel von $68,6^\circ$ (Molekülteil A) bzw. $58,8^\circ$ (Molekülteil B) miteinander einschließen. Trotzdem sind die Bindungsabstände N2–C6 im Vergleich zu N1–C1 verkürzt (vgl. Tab. III). Diesbezüglich besteht Übereinstimmung mit dem entsprechenden freien Phenazin [5] und auch mit verschiedenen Metall-Pyrazolon-Komplexen [6–8].

Die im Prinzip frei drehbaren Pyrazolkerne A und B sind durch einen engen Kontakt der beiden Sauerstoffatome O1A und O1B, die sich bis auf $2,47(1)\text{ \AA}$ nähern, in ihrer Stellung fixiert. Mit Berücksichtigung der Summe der van-der-Waals-Radien von $2,8\text{ \AA}$ ist diese Konstellation nur durch die Existenz einer Wasserstoff-Brückenbindung zu erklären, wodurch die alternativen Formen I und II gleichermaßen unterstützt werden. Intermolekulare OH...O-Brücken ähnlicher Länge ($2,48\text{ \AA}$) wurden im Pyrazolon [9] beobachtet. Bemerkenswert ist, daß auch Systeme mit einem beträchtlichen Gewinn an Resonanzenergie und starkem inneren sterischen Druck, wie z. B. Rubazonsäurederivate [4] nur geringfügig kürzere OH...O-Abstände von $2,43\text{ \AA}$ aufweisen.

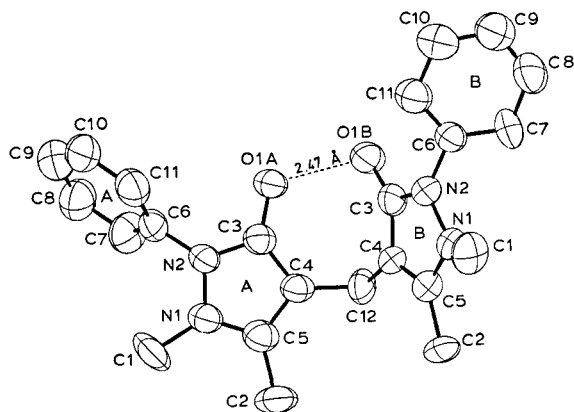
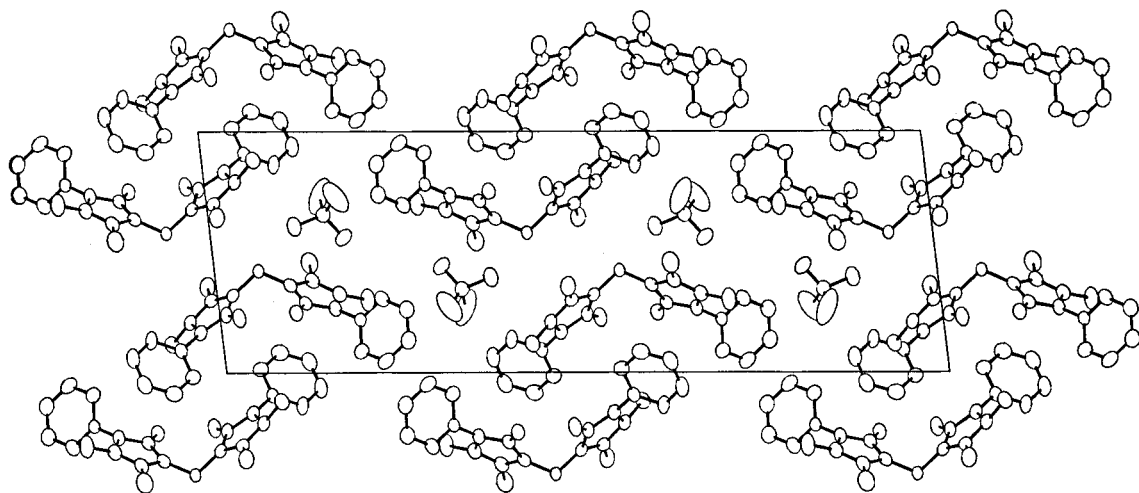


Abb. 1. Molekülstruktur von **1a** (Kation).

Abb. 2. Projektion der Kristallstruktur von **1a** (Blickrichtung parallel *b*).

Um darüber zu entscheiden, ob die Struktur des Molekülkations im Kristall treffender durch die Formulierung I oder II wiedergegeben wird, müssen neben den interatomaren Abständen, die nur mit mäßiger Genauigkeit ermittelt werden konnten, vor allem die Torsionswinkel, die die Stickstoffatome einschließen, berücksichtigt werden. Wie die in Tab. IV zusammengestellten Werte zeigen, ergibt sich in beiden Molekülhälften zwar gute Planarität für die Pyrazolkerne selbst, jedoch nicht die für I erwartete Koplanarität der Substituenten C1 und C6 mit dem 5-Ring. Aufschlußreich ist hier der Vergleich mit analogen Winkeln ähnlicher Systeme: Während man in den Hexa-Phenazon-Metallkomplexen $M(C_{11}H_{12}N_2O)_6(ClO_4)_2$ [$M = Ca^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+}$] eine unterschiedlich starke Einebnung der beiden Stickstoffzentren im Ring verzeichnen kann, ist sie im Ring A nahezu gleichmäßig. Die Torsionswinkel im Ring B entsprechen ziemlich gut den Mittelwerten zwischen freiem Phenazon und den Winkeln in Ring A. Dies ist als Indiz gegen eine volle symmetrische Ladungsverteilung, wie sie durch die Formulierung I charakterisiert wird, zu werten. Vielmehr spricht der fast doppelt so große Torsionswinkel C1-N1-N2-C6 bei B in Verbindung mit einem geringfügig kürzeren C-O-Abstand für eine schwächere 6π -Delokalisierung in diesem Kern und für einen größeren Anteil der positiven Ladung im Kern A, entsprechend der Formulierung II.

Dieser Unterschied zwischen den beiden Hälften des Molekülkations wird nachweislich durch die unsymmetrische Packung der Ionen im Kristall

(Abb. 2) fixiert – wenn nicht gar erst induziert: Wie Tab. III zeigt, sind in der Koordinationssphäre der Perchlorat-Sauerstoffatome bis zu einem Abstand von 3,7 Å Atome des Pyrazolkernes A weit häufiger vertreten als solche des Kernes B, was eine Protonierung des Atomes O1A begünstigt.

Tab. III. Auswahl der interatomaren Abstände [Å] und Winkel [°] in der Kristallstruktur von **1a**. (Geschätzte Standardabweichungen der Abstände: 0,01 Å, der Winkel: 0,6°.)

		A	B			A	B
N1-N2	1,37	1,39	C1-N1-N2	120,5	119,2		
N2-C3	1,35	1,39	N2-N1-C5	108,7	107,0		
C3-C4	1,41	1,41	C5-N1-C1	129,2	125,5		
C4-C5	1,39	1,37	C6-N2-C3	127,1	127,4		
C5-N1	1,34	1,38	C3-N2-N1	107,8	108,6		
N1-C1	1,48	1,49	N1-N2-C6	123,0	120,5		
N2-C6	1,43	1,43	O1-C3-N2	120,0	121,8		
C3-O1	1,30	1,26	N2-C3-C4	109,3	106,9		
C4-C12	1,51	1,51	C4-C3-O1	130,7	131,3		
C5-C2	1,51	1,52	C12-C4-C3	126,0	122,9		
C6-C7	1,37	1,38	C3-C4-C5	104,5	107,6		
C7-C8	1,41	1,43	C5-C4-C12	128,9	129,2		
C8-C9	1,37	1,38	C2-C5-C4	128,6	130,7		
C9-C10	1,38	1,36	C4-C5-N1	109,7	109,6		
C10-C11	1,43	1,41	N1-C5-C2	121,7	119,8		
C11-C6	1,38	1,37	C4-C12-C4	112,7			
N2A...O3		3,29	N1B...O1	3,45			
C3A...O3		3,34	C5B...O1	3,70			
N1A...O3		3,40					
C4A...O3		3,55					
C4A...O1		3,56					
C5A...O3		3,59					
C3A...O1		3,66					

Tab. IV. Abweichung von den „besten Ebenen“ N1N2C3C4C5 und Torsionswinkel in der Kristallstruktur von **1a**.

Abweichung [Å] von der „besten Ebene“ N1N2C3C4C5					
Atom	(A)	(B)	Atom	(A)	(B)
N1	0,014(6)	—0,027(6)	C1	—0,222(10)	—0,540(8)
N2	—0,011(6)	0,025(5)	C2	—0,028(9)	0,108(8)
C3	0,008(7)	—0,028(7)	C12	0,177(7)	—0,107(7)
C4	0,003(7)	0,001(6)	O1	0,078(5)	—0,082(5)
C5	—0,017(7)	0,025(7)	C6	0,269(7)	—0,296(7)

Torsionswinkel im Vergleich mit anderen Systemen

Winkel	1a			Phenazon-		
	freies Phenazon	B	A	Ca-Komplex	Mg-Komplex	Pb-Komplex
O1—C3—N2—C6	24,7	18,5	12,9	5,0	4,5	0,9
C6—N2—N1—C1	—66,2	—43,6	—25,0	—32,7	—28,6	—18,6
C1—N1—C5—C2	41,0	27,4	11,7	21,9	18,3	9,2
Literatur	[5]	[diese Arbeit]		[6]	[7]	[8]

Vergleicht man nun die Ergebnisse der molekülspektroskopischen Messungen mit der Analyse der Kristallstruktur, so läßt sich der Grundzustand von **1a**, stellvertretend für diese Verbindungsklasse, folgendermaßen beschreiben: die NMR- und IR-spektroskopischen Befunde sind mit der Struktur I vereinbar. Die Kristallstrukturanalyse sichert zumindest für **1a** das ungewöhnliche 8-Ring-Protonenchelat, dessen Pyrazolkerne nahezu eingeebnet sind. Jedoch verdeutlicht das vorliegende Beispiel, daß anhand einer Kristallstruktur über den Grundzustand (bei **1a** die erwartete symmetrische Ladungsverteilung zwischen den Molekülhälften A und B) des freien Moleküls im Prinzip nur schwer oder gar nicht entschieden werden kann, da er durch elektrostatische Kräfte hier am ehesten gestört wird.

Tab. V. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturfaktoren in der Kristallstruktur der Verbindung **1a**.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} [Å] ²
Cl	0,3456(2)	0,2744(3)	0,3399(1)	6,2(1)
O1	0,3944(6)	0,2144(9)	0,3821(2)	8,9(3)
O2	0,2673(14)	0,4157(15)	0,3420(3)	22,9(10)
O3	0,4401(7)	0,3159(17)	0,3152(2)	15,8(6)
O4	0,2724(13)	0,1334(15)	0,3195(3)	19,3(9)
O1A	0,7523(4)	0,2652(6)	0,3936(1)	5,3(2)
O1B	0,7730(5)	0,2438(6)	0,4735(1)	5,9(3)
N1A	0,6735(6)	0,6401(8)	0,3305(2)	5,3(3)
N2A	0,7346(6)	0,4769(7)	0,3389(2)	4,9(3)
N1B	0,7911(6)	0,6108(7)	0,5428(2)	4,9(3)
N2B	0,8336(5)	0,4435(7)	0,5297(2)	4,9(3)
C1A	0,6982(10)	0,7488(11)	0,2923(2)	8,3(5)
C2A	0,5457(9)	0,8668(10)	0,3670(3)	7,9(5)
C3A	0,7115(7)	0,4229(10)	0,3789(2)	4,6(4)
C4A	0,6375(6)	0,5559(9)	0,3972(2)	4,5(3)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	B_{eq} [Å] ²
C5A	0,6186(7)	0,6902(9)	0,3656(2)	5,3(4)
C6A	0,7811(6)	0,3684(9)	0,3059(2)	4,6(3)
C7A	0,6941(8)	0,3096(11)	0,2723(2)	6,5(4)
C8A	0,7386(9)	0,1996(11)	0,2399(3)	7,4(5)
C10A	0,9519(8)	0,2109(12)	0,2770(3)	7,4(5)
C9A	0,8661(9)	0,1517(11)	0,2425(3)	7,2(5)
C11A	0,9116(7)	0,3277(11)	0,3097(2)	6,4(4)
C12	0,5784(7)	0,5388(10)	0,4391(2)	5,0(3)
C1B	0,8814(8)	0,7268(11)	0,5718(2)	6,3(4)
C2B	0,6437(8)	0,8607(9)	0,5127(2)	6,5(4)
C3B	0,7600(7)	0,3951(9)	0,4911(2)	4,7(4)
C4B	0,6782(6)	0,5428(9)	0,4786(2)	4,2(3)
C5B	0,7004(7)	0,6726(9)	0,5099(2)	4,8(3)
C6B	0,9068(7)	0,3263(9)	0,5601(2)	4,7(4)
C7B	0,8637(8)	0,2963(11)	0,5999(2)	6,7(4)
C8B	0,9372(10)	0,1723(12)	0,6283(2)	7,4(5)
C9B	1,0472(9)	0,0924(10)	0,6165(2)	6,7(5)
C10B	1,0848(8)	0,1269(10)	0,5770(3)	6,8(5)
C11B	1,0158(7)	0,2479(10)	0,5476(2)	5,9(4)

Experimentelles

Schmelzpunkt: nicht korrigiert; Linströmgerät. — IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 257. — ¹³C-NMR-Spektren: Varian XL 100, Bruker WL 400. — Elementaranalyse: CHN-Autoanalyser Hewlett-Packard.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der [1.2-Dihydro-1.5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-onyl-(4)]-[1.5-dimethyl-2-phenyl-3-hydroxy-pyrazolylium-(4)]methanperchlorate **1a–1d**.

3,8 g Phenazon (0,02 mol) werden mit 0,01 mol Aldehyd in 200 ml Methanol und 50 ml 70-proz. Perchlorsäure 24 h auf 60 °C unter Rühren am Rückfluß erhitzt. Dann wird auf viel Eis gegeben und wäscht die langsam auskristallisierenden Kristalle mit viel Wasser bis zur neutralen Reaktion. Man kristallisiert aus Ethanol/Methanol (*ca.* 9:1) um.

[1.2-Dihydro-1.5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-onyl-(4)]-[1.5-dimethyl-2-phenyl-3-hydroxy-pyrazolylium-(4)]-methan-perchlorat **1a**.

Farblose Kristalle. Ausb. 1,5 g (31%), Schmp. 224–225 °C, Kristallzucht aus Methanol.

$C_{23}H_{25}ClN_4O_6$ (488,9)

Ber. C 56,50 H 5,15 N 11,46,

Gef. C 56,61 H 5,14 N 11,46.

Experimentelle Daten von **1b–1d** s. Lit. [2].

Untersuchungen zur Kristallstruktur

Farblose für Diffraktometermessungen geeignete Einkristalle der Verbindung **1a** ließen sich aus Methanol gewinnen. Orientierungsaufnahmen um die kristallographischen Achsen sowie eine Kleinste-Quadrate-Rechnung mit 17 zentrierten Reflexen im Bereich $20^\circ < 2\theta < 24^\circ$ ergaben eine monokline Elementarzelle mit den Abmessungen $a = 10,406(2)$, $b = 7,309(2)$, $c = 31,005(4)$ Å und $\beta = 96,91(1)^\circ$. 3586 Röntgenbeugungsintensitäten innerhalb eines Quadranten der Reflexionssphäre mit $2\theta = 5\text{--}45^\circ$ wurden vermessen (Syntex-P2₁-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, $\lambda = 0,71069$ Å, Graphit-Monochromator, ω -Abtastung, $\Delta\omega = 0,8^\circ$, Kristallabmessungen: $0,12 \times 0,15 \times 0,3$ mm³), von denen 3079 symmetrieunabhängig und 2637 als beobach-

tet klassifiziert waren ($F_0 \geq 3\sigma(F_0)$). Auf Grund der systematischen Auslöschung von Reflexen $h0l$ mit $l = 2n + 1$ und $0k0$ mit $k = 2n + 1$ war die Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14) zu erkennen. Eine Lösung des Strukturproblems gelang mit Hilfe direkter Methoden (Programm MULTAN 78) zur Vorzeichenbestimmung der Strukturfaktoren basierend auf 350 E-Werten, wobei in der besten E-Synthese bis auf ein Sauerstoffatom des Anions alle Atome (außer Wasserstoff) lokalisiert werden konnten.

Bei der anschließenden Verfeinerung der Atomparameter nach dem least-squares-Verfahren konnten auch nach Ergänzung des fehlenden Atoms nur relativ hohe R -Werte von $R = 0,16$ (isotrope Temperaturfaktoren) bzw. 0,104 (anisotrope Temperaturfaktoren) erzielt werden. Wie eine Differenzfouriersynthese zeigt, muß als Grund dafür in erster Linie eine erhebliche Fehlordnung des Anions angenommen werden. Hierauf deuten auch die z.T. extrem hohen Temperaturfaktoren hin, die für Perchlorat-Sauerstoff berechnet wurden. Die bei diesem Stand ermittelten Atomkoordinaten sind zusammen mit B_{eq} -Werten in Tab. V angegeben, das Nummerierungsschema ist aus Abb. 1 ersichtlich.

Wir danken dem Rechenzentrum der Universität Würzburg für die Möglichkeit zur Erstellung der ORTEP-Plots.

- [1] V. K. Akimov, E. V. Zazorina, A. I. Busev und P. Nening, *Z. Chem.* **17**, 186 (1977); A. I. Busev, N. V. Trofimov und P. Nening, *Acta Chim. (Budapest)* **108**, 363 (1981).
- [2] E. Akgün, Th. Kämpchen und U. Pindur, *Monatsh. Chem.* 1983, im Druck und unveröffentl. Ergebnisse.
- [3] E. Akgün, *Chem.-Ztg.* **106**, 317 (1982).
- [4] S. Bratan-Mayer, F. Strobusch und W. Hänsel, *Z. Naturforsch.* **31b**, 1106 (1976).
- [5] T. P. Singh und M. Vijayan, *Acta Crystallogr.* **B 29**, 714 (1973).
- [6] M. Vijayan und M. A. Viswamitra, *Acta Crystallogr.* **B 24**, 1067 (1968).
- [7] M. Vijayan und M. A. Viswamitra, *Acta Crystallogr.* **23**, 1000 (1967).
- [8] M. Vijayan und M. A. Viswamitra, *Acta Crystallogr.* **21**, 522 (1966).
- [9] F. Bechtel, J. Gaultier und C. Hauw, *Cryst. Struct. Comm.* **2**, 469 (1973).