

# Oxokohlenstoffe und verwandte Verbindungen, 30 [1]. Über die Umsetzung von Quadratsäure mit Pyrazolinonen

Oxocarbons and Related Compounds, 30 [1]. On the Reaction of Squaric Acid with Pyrazolinones

Arthur H. Schmidt, Timo Schreck, Ralf Rötz und Sarah von Freytag-Loringhoven

Fachbereich Chemie und Biologie, Europa Fachhochschule Fresenius, Limburger Straße 2,  
D-65510 Idstein, Germany

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. Arthur H. Schmidt. Fax: +49 (0)6126 935210.

E-mail: schmidt@fh-fresenius.de

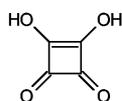
Z. Naturforsch. **61b**, 311 – 319 (2006); eingegangen am 24. Oktober 2005

Heating of squaric acid (**1**) with the 1-aryl-3-methyl-5-oxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrazoles **3a–j** and the 1,3-disubstituted pyrazolinones **7a–d** in the molar ratio of 1:2 in a mixture of *n*-BuOH/toluene afforded the bis(pyrazolyl)-squaraines **4a–j** and **8a–d**, respectively. Reaction of an excess of **1** with the pyrazolinone **3j** yielded **4j** and the 3-hydroxy-4-pyrazolyl-cyclobutene-1,2-dione **6** as a byproduct. In contrast to disubstituted pyrazolinones, the trisubstituted pyrazolinones **9a–e** reacted with squaric acid (**1**) to give the hydroxy-oxopyrazolyl-cyclobutenediones **10a–e**.

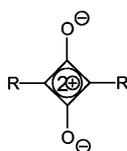
**Key words:** Squaric Acid, Pyrazolinones, Squaraines, Bis(pyrazolyl)-squaraines, Hydroxy-oxopyrazolyl-cyclobutenediones

## Einführung

Quadratsäure (3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion) (**1**) ist seit mehr als vier Jahrzehnten bekannt [2]. Während sie anfangs großes theoretisches Interesse hervorrief [3], trug sie in der Folgezeit maßgeblich zur Etablierung der „Oxokohlenstoffe“ [4–7] als eigenständige Substanzklasse bei. Nach Erarbeitung leistungsfähiger Synthesen und Erkundung ihres chemischen Verhaltens hat Quadratsäure (**1**) als vielseitiger Synthesebaustein [8] einen festen Platz in der präparativen organischen Chemie gefunden. Eine einzigartige Verbindungsklasse, die sich von der Quadratsäure (**1**) ableitet, sind die Quadraine **2** [8–10].



**1**



**2**

Die Bindungsdelokalisierung des Vierrings, in die die beiden Substituenten R einzubeziehen sind [11], beansprucht theoretisches wie anwendungstechnisches

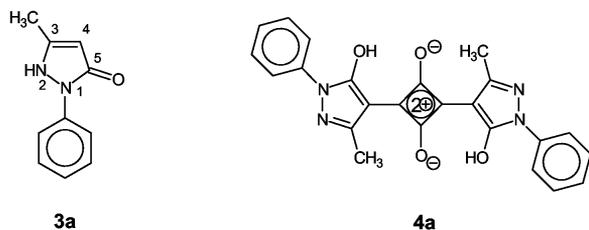
Interesse. Letzteres zeigt sich an der steigenden Zahl von Patentanmeldungen über den Einsatz von Quadrainen **2**, wobei deren Verwendung als Farbstoffe bzw. Pigmente in der Elektrophotographie [12], der optischen Datenspeicherung [13], der nicht-linearen Optik [11a, 14], sowie der Solarenergie-Konversion [15] hervorzuheben ist.

Die überwiegende Anzahl von Quadrainen **2** wurde durch Kondensation von Quadratsäure (**1**) mit der doppelt molekularen Menge eines Nucleophils R-H erhalten. Die Reaktion wird gewöhnlich durch 1–4-stündiges Erhitzen der Edukte in Ethanol, Essigsäure, Acetanhydrid oder einer Mischung aus *n*-Butanol/Benzol bzw. *n*-Butanol/Toluol durchgeführt. Im Bereich der heterocyclischen Verbindungen [16] wurden auf diese Weise beispielsweise zur Reaktion gebracht: Pyrrole [17], Dialkylaminothiophene [18], Dialkylaminothiazole [19] und Dialkylaminoselenazole [20]. Weitere heterocyclisch substituierte Quadraine finden sich in der Literatur verstreut, so in der Übersichtsarbeit [9], vornehmlich jedoch in anwendungstechnischen Patenten, wie z. B. in [21]. Wir berichten nachstehend über die Umsetzung von Quadratsäure (**1**) mit di- und trisubstituierten Pyrazolinonen.

## Ergebnisse und Diskussion

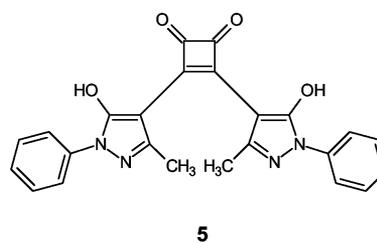
### Umsetzung von Quadratsäure mit 1-Aryl-3-methyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazolen

Bereits 1968 erwähnten Sprenger und Ziegenbein [9] in einem Übersichtsartikel die Umsetzung von Quadratsäure (**1**) mit 3-Methyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol (3-Methyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on) (**3a**). Sie erhielten eine gelb-rote, kristalline Substanz **X**, die sich aus Ethanol umkristallisieren ließ und einen Schmelzpunkt von 170 °C aufwies. Sie ordneten ihr die Struktur des Quadrains **4a** zu.

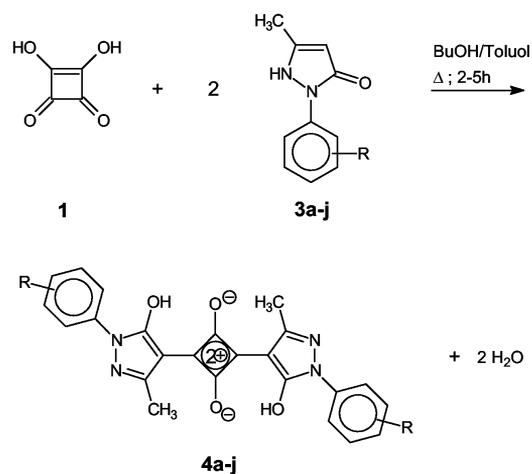


Dem Charakter eines Übersichtsartikels entsprechend, gaben die Autoren keine analytischen Daten zur Absicherung der Struktur an. In der Folge fand das Quadrain **4a** in der Patentliteratur [22, 23] als elektrophotographischer Photorezeptor Erwähnung. Außer den Angaben, daß die Verbindung rot sei und im UV-Spektrum (kristalliner Zustand) ein Absorptionsmaximum  $\lambda_{\max} = 472$  nm aufweise, wurden auch hier keine analytischen Daten mitgeteilt. In der Patentliteratur finden sich im Rahmen anwendungstechnischer Untersuchungen weitere Hinweise auf Pyrazolyl-substituierte Quadraine [21, 24–28].

Beim Erhitzen von Quadratsäure (**1**) mit 3-Methyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol (**3a**) (molares Verhältnis 1:2) in einer Mischung von *n*-Butanol/Toluol erhielten wir ein Produkt **Y**, das mit der von Sprenger und Ziegenbein [9] erwähnten Verbindung **X** nicht identisch war. **Y** bildete dunkelviolette Kristalle, die in Ethanol praktisch unlöslich waren. Nach Umkristallisation aus DMF wies **Y** einen Schmelzpunkt von 305–306 °C (Zers.) auf. Die Elementaranalyse ließ rückschließen, daß **Y** durch zweifache Kondensation von Quadratsäure (**1**) mit zwei Äquivalenten Pyrazolinon **3a** entstanden war. Hiermit in Einklang stand der im FD-Massenspektrum aufgefundene Molpeak  $M^+$  ( $m/z = 426$ ). Damit lag der Verdacht nahe, daß eine doppelte Kondensation zu dem 3,4-Bis(pyrazolyl)-cyclobutendion **5** stattgefunden hatte.



Im IR-Spektrum von **Y** traten jedoch im Bereich der Vierring-Carbonylschwingungen (1780–1720  $\text{cm}^{-1}$ ) keine Absorptionsbanden auf, was für die Struktur disubstituierter Cyclobutendione unabdingbar ist [29]. Somit ergab sich zwingend, daß unserem Produkt **Y** die Struktur des Quadrains **4a** zukommt.



| 3, 4 | R                 | 3, 4 | R   |
|------|-------------------|------|---|
| a    | H                 | f    | 3-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                       |
| b    | 2-Cl              | g    | 4-SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>                       |
| c    | 3-Cl              | h    | 4-SO <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH |
| d    | 4-Cl              | i    | 2,5-Cl <sub>2</sub>                                     |
| e    | 4-NO <sub>2</sub> | j    | 4-CH <sub>3</sub>                                       |

Schema 1.

Zur Verallgemeinerung der vorstehenden Reaktion setzten wir weitere 1-Aryl-3-methyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazole **3b–j** unter obigen Bedingungen mit Quadratsäure (**1**) um. Das Reaktionsgeschehen erwies sich als analog und läßt sich durch Schema 1 zum Ausdruck bringen. Die erhaltenen Bis(pyrazolyl)-quadraine **4a–j** sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

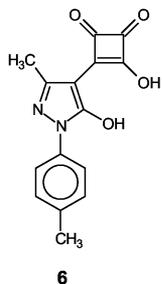
Die Einwirkung überschüssiger Quadratsäure (**1**) auf 3-Methyl-1-(4-methylphenyl)-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol (**3j**) (Molverhältnis 1:1 bzw. 2:1) nahm

Tab. 1. Bis(pyrazolyl)-quadraine **4a–j** aus Quadratsäure (**1**) und den Pyrazolinonen **3a–j**.

| Verbindung | Zeit [h] | Ausb. [%]<br>(Umkrist. aus) | UV / vis <sup>a</sup><br>$\lambda_{\text{max}}$ [nm] (lg $\epsilon$ ) |
|------------|----------|-----------------------------|---|
| <b>4a</b>  | 5        | 66 (DMF)                    | 508 (5.04)  |
| <b>4b</b>  | 2        | 24 (DMF)                    | 500 (4.99) <sup>c</sup>   |
| <b>4c</b>  | 4        | 35 (DMF)                    | 508 (5.01)  |
| <b>4d</b>  | 4        | 74 (–) <sup>b</sup>         | 509 (4.52) <sup>c</sup>   |
| <b>4e</b>  | 4        | 24 (DMF)                    | 508 (4.18) <sup>c</sup>   |
| <b>4f</b>  | 5        | 42 (DMF)                    | 501 (4.56)  |
| <b>4g</b>  | 4        | 68 (–) <sup>b</sup>         | 503 (3.73) <sup>c</sup>   |
| <b>4h</b>  | 4        | 38 (–) <sup>b</sup>         | 508 (4.07) <sup>c</sup>   |
| <b>4i</b>  | 4        | 41 (DMF)                    | 501 (4.75) <sup>c</sup>   |
| <b>4j</b>  | 4        | 58 (DMF)                    | 509 (4.10) <sup>c</sup>   |

<sup>a</sup> In THF; <sup>b</sup> mit EtOH gewaschen; <sup>c</sup> es ist nicht sicher, ob sich das Quadrain vollständig im Solvens (THF) gelöst hatte.

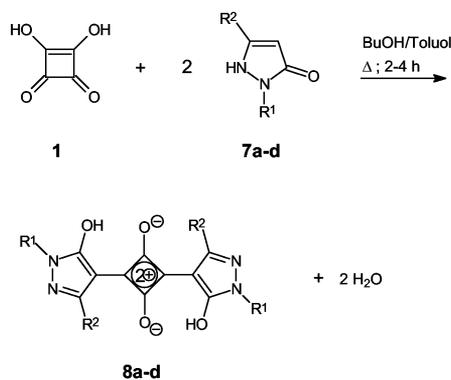
einen unerwarteten Verlauf. Wir erhielten einen hellvioletten Feststoff, der im IR-Spektrum bei 1780–1775  $\text{cm}^{-1}$  eine intensive Vierring-Carbonylbande erkennen ließ. Die Untersuchung mittels LC/MS brachte zutage, daß ein Substanzgemisch vorlag, bestehend aus dem erwarteten Quadrain **4j** und 3-Hydroxy-4-pyrazolyl-cyclobutendion **6**.

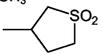


Dieser Befund legt nahe, daß die Bildung der Bis(pyrazolyl)-quadraine **4a–j** aus Quadratsäure (**1**) und den Pyrazolin-5-onen **3a–j** über die Zwischenstufe von 3-Hydroxy-4-pyrazolyl-cyclobutendionen abläuft. Die Isolierung weiterer Hydroxy-pyrazolyl-cyclobutendione vom Typ **6** gelang allerdings nicht.

#### Umsetzung von Quadratsäure mit verschiedenartig 1,3-disubstituierten Pyrazolin-5-onen

Wie die Umsetzung von Quadratsäure (**1**) mit **3j** zeigt, wird die Bildung von Quadrairen **4** bereits durch die Substituenten im Arylrest in 1-Stellung des Pyrazolinon-Ringes beeinflusst. Es lag daher nahe, die Umsetzung von **1** auch mit solchen Pyrazolinonen zu untersuchen, die in den Positionen 1 und 3 verschiedenartige Substituenten aufweisen. Der Einsatz der Pyrazolinone **7a–d** führte jedoch ausschließlich zu den



| <b>7, 8</b> | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>                  |
|-------------|--|---------------------------------|
| <b>a</b>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> |
| <b>b</b>    | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>  | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>   |
| <b>c</b>    | CH <sub>3</sub>  | CH <sub>3</sub>                 |
| <b>d</b>    |  | CH <sub>3</sub>                 |

Schema 2.

Bis(pyrazolyl)-quadrairen **8a, b, c** [24], **d**, wie Schema 2 zu entnehmen ist.

#### Eigenschaften der Bis(pyrazolyl)-quadraire

Die Bis(pyrazolyl)-quadraire **4a–j** und **8a–d** sind rote (**4b, 4i**) bis tiefviolette (**4a, 8b**) Feststoffe. Einige Vertreter (**4a, 4f**) zeichnen sich durch starken metallischen Glanz aus. Sie liegen in mikrokristalliner Form (**4b, 4g, 4h, 8d**), in der Mehrzahl jedoch als gut ausgebildete Kristalle vor. In den meisten organischen Solventien weisen sie geringe Löslichkeit auf. Zur Gewinnung analysenreiner Proben wurde die Mehrzahl der Vertreter aus DMF umkristallisiert, was jedoch mit erheblichen Ausbeuteverlusten einherging. Quadrain **8a** ließ sich auch aus Toluol umkristallisieren. Entsprechend ihrer hohen Polarität schmelzen sie bei *ca.* 280–320 °C unter Zersetzung.

In den IR-Spektren der Bis(pyrazolyl)-quadraire ist der Bereich  $\nu = 3500\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$  unstrukturiert. Es läßt sich weder eine –OH Bande noch eine –NH Bande lokalisieren. Im Bereich  $\nu = 1780\text{--}1720 \text{ cm}^{-1}$  (Vierring-Carbonylgruppen) aller dargestellten Bis(pyrazolyl)-quadraire treten keinerlei Absorptionsbanden auf. Dies weist auf eine vollständige Bindungsdelokalisierung des Vierring-Systems hin und ist als Charakteristikum zu werten. Im Bereich  $\nu = 1640\text{--}1350 \text{ cm}^{-1}$  tritt eine sehr breite Absorptionsbande auf, die z. B. im Falle von **4a** Spitzen bei

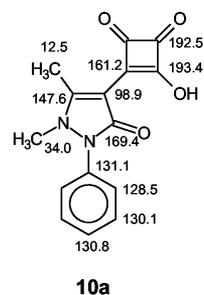
$\nu = 1590, 1460, 1440$  und  $1375 \text{ cm}^{-1}$  aufweist. Eine Bande bei *ca.*  $\nu = 1590 \text{ cm}^{-1}$  wurde bereits als Charakteristikum anderer Quadraine [10, 18, 19] herausgestellt.

Die Elektronenspektren der Bis(pyrazolyl)-quadraine **4a–j** (in THF) (siehe Tab. 1) und **8a–d** (in *N*-Methylpyrrolidinon) (siehe Experimenteller Teil) lassen Absorptionen im Bereich  $\lambda = 486–523 \text{ nm}$  erkennen. Im Vergleich hierzu treten die Absorptionen von Bis(2-dialkylamino-5-thienyl)-quadrainen [18] bei  $\lambda = 653–704 \text{ nm}$  und die der Bis(2-dialkylamino-5-thiazolyl)-quadraine [19] bei  $\lambda = 626–696 \text{ nm}$  auf. Dies steht im Einklang mit einer deutlich erweiterten Konjugation in letzteren beiden Klassen von Quadrainen, bedingt durch die Dialkylamino-Gruppen. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **4a** ( $[\text{D}_6]$ -DMSO) treten folgende Signalgruppen auf:  $\delta = 2.41$  ( $\text{CH}_3$ , 3H); 7.15 (arom. CH, 1H); 7.40 (arom. CH, 2H); 7.88 (arom. CH, 2H). Bei  $\delta = 4.80$  ist ferner ein sehr breites Signal angedeutet. Aufgrund der geringen Löslichkeit konnten aussagekräftige  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren nicht erhalten werden.

#### Umsetzung von Quadratsäure mit trisubstituierten Pyrazolin-5-onen

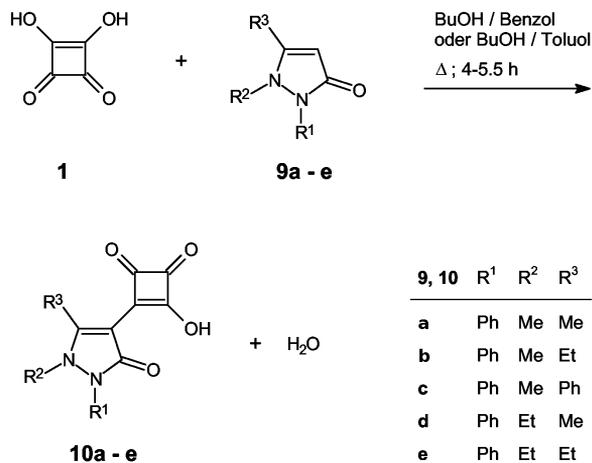
In dem eingangs zitierten Übersichtsartikel [9] wird erwähnt, daß Quadratsäure (**1**) mit 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1*H*-pyrazol (2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on, Antipyrin) (**9a**) unter Bildung des 3-Hydroxy-4-(5-oxopyrazol-4-yl)-cyclobuten-1,2-dions (Antipyryl-hydroxy-cyclobutendion) **10a** reagiert. Die Summenformel wurde durch eine Elementaranalyse bestätigt [30].

Wir konnten Antipyryl-hydroxy-cyclobutendion (**10a**) problemlos resynthetisieren. Die hohen Ausbeuterverluste beim Umkristallisieren aus *n*-Butanol [30] umgingen wir durch Verwendung von Ethylenglykolmonomethylether [31]. Im IR-Spektrum von **10a** tritt eine OH-Absorptionsbande nicht auf. Als Charakteristikum für ein Cyclobuten-1,2-dion sind zwei starke Vierring-Carbonylbanden bei  $\nu = 1780$  und  $1720 \text{ cm}^{-1}$  zu werten. Eine breite Bande im Bereich  $\nu = 1640–1460 \text{ cm}^{-1}$  weist auf überlagerte Absorptionen hin. Im  $^1\text{H}$  NMR-Spektrum von **10a** treten folgende Signalgruppen auf:  $\delta = 2.71$  ( $\text{CH}_3$ ), 3.38 ( $\text{CH}_3$ ), 7.52 (2H, arom. CH), 7.60 (3H, arom. CH). Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum ( $[\text{D}_6]$ -DMSO) werden erwartungsgemäß 12 Signale beobachtet. Die Zuordnung wird nachstehend aufgezeigt:



Das FD-Massenspektrum von **10a** zeigt eine Massenlinie bei  $m/z = 284$  an, die dem Molpeak zuzuordnen ist. Im EI-Massenspektrum tritt der Molpeak ( $m/z = 284$ ) nicht auf. Als Charakteristikum für das Cyclobutendion-System sind jedoch Massenlinien bei  $m/z = 256$  und  $228$  zu werten, die auf die einmalige bzw. zweimalige Abspaltung von CO aus dem Molekölion zurückzuführen sind.

Da das Reaktionsverhalten des trisubstituierten Pyrazolinons **9a** gegenüber Quadratsäure (**1**) von dem der disubstituierten Pyrazolinone **3** und **7** abwich, stellte sich die Frage nach einer Verallgemeinerbarkeit der vorstehenden Reaktion. Zu diesem Zweck setzten wir Quadratsäure (**1**) mit weiteren trisubsti-



Schema 3.

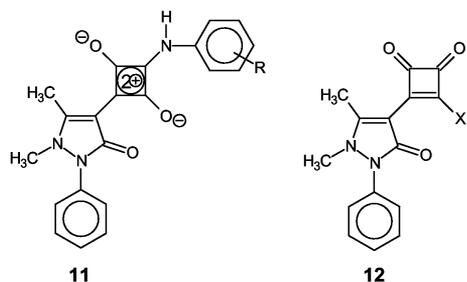
Tab. 2. 3-Hydroxy-(5-oxopyrazol-4-yl)-cyclobutendione **10a–e** aus Quadratsäure (**1**) und Pyrazolonen **9a–e**.

| Verbindung | Zeit [h] | Ausb. [%]       | Schmp. [°C]    |
|------------|----------|-----------------|----------------|
| <b>10a</b> | 4.5      | 59 <sup>a</sup> | 236–8 (Zers.)  |
| <b>10b</b> | 4        | 41 <sup>a</sup> | 237–40 (Zers.) |
| <b>10c</b> | 4        | 36 <sup>b</sup> | 250–3 (Zers.)  |
| <b>10d</b> | 4.5      | 44 <sup>a</sup> | 260–2 (Zers.)  |
| <b>10e</b> | 5.5      | 42 <sup>c</sup> | 182–4          |

<sup>a</sup> Umkristallisiert aus Ethylenglykolmonomethylether; <sup>b</sup> umkrist. aus Methanol; <sup>c</sup> umkrist. aus 2-Propanol.

tuierten Pyrazolin-5-onen **9b–e** um. In allen Fällen erhielten wir 3-Hydroxy-4-(5-oxopyrazol-4-yl)-cyclobutendione **10**, wie Schema 3 und Tab. 2 zu entnehmen ist.

In Kapitel 1 postulierten wir, daß die Bildung der symmetrischen Bis(pyrazolyl)-quadraine **4a–j** über die Stufe eines entsprechenden 3-Hydroxy-4-pyrazolyl-cyclobutendions verläuft. Es lag daher nahe zu untersuchen, ob die Einwirkung disubstituierter Pyrazolin-5-one auf **10a** zu unsymmetrischen Pyrazolyl-quadrainen führt. Folglich erhitzen wir **10a** mit den Pyrazolin-5-onen **3f** und **3j** in Butanol/Toluol. In keinem der angegebenen Fälle konnte jedoch die Bildung eines Quadrains festgestellt werden. Die Edukte wurden unverändert zurückerhalten. Wir führen dies auf eine zu geringe Nucleophilie der eingesetzten Pyrazolin-5-one **3f** und **3j** zurück und folgern, daß Hydroxy-(5-oxopyrazolyl)-cyclobutendione des Typs **10** nur mit stärker nucleophilen Reagenzien – wie z. B. primären aromatischen Aminen – Quadraine liefern. Über die Bestätigung dieser Annahme – z. B. durch Darstellung von Anilino-antipyryl-quadrainen **11** [31, 33, 34] – sowie über die Durchführung chemischer Transformationen an Antipyrylhydroxy-cyclobutendion (**10a**) unter Bildung substituierter Antipyryl-cyclobutendione **12** [31, 34, 35] werden wir in Kürze berichten.



## Experimenteller Teil

*Allgemeines:* Schmelzpunkte (unkorrigiert): Kupferblock. – IR-Spektren: Perkin-Elmer-Spektrograph 1310. – UV-Spektren: Perkin-Elmer, Lambda 5. – H NMR-Spektren: Bruker AM400 ( $^1\text{H}$ : 400 MHz;  $^{13}\text{C}$ : 100.6 MHz), Tetramethylsilan als interner Standard. – Massenspektren: Varian MAT CH 7A (Ionisierungsenergie 70 eV).

Elementaranalysen wurden am Institut für Organische Chemie der Universität Mainz durchgeführt.

Die Pyrazolin-5-one **3a**, **3h**, **3j**, **9a** waren käuflich erhältlich. **3b–3g**, **3i** und **7d** wurden von der Bayer AG zur Ver-

fügung gestellt. **7a** [36], **7b** [37] und **7c** [38] wurden nach Literaturangaben dargestellt. Die trisubstituierten Pyrazolin-5-one **9b–e** wurden durch Alkylierung der entsprechenden 1,3-disubstituierten Pyrazolin-5-one mit Dimethylsulfat bzw. Diethylsulfat in Anlehnung an eine Standardvorschrift [39] erhalten.

### Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Bis(pyrazolyl)-quadraine **4**

Quadratsäure (**1**) (1.37 g, 0.012 mol) und ein 1-Aryl-3-methyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol **3** (0.024 mol) wurden in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 5:2, 140 ml) eingetragen. Unter magnetischem Rühren wurde zum Rückfluß erhitzt (Reaktionszeiten siehe Tab. 1), wobei das entstandene Wasser mittels eines Wasserabscheiders kontinuierlich entfernt wurde. Während des Erhitzens setzte bereits die Ausfällung von **4** ein. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag abgesaugt.

#### 2,4-Bis(5-hydroxy-3-methyl-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)-quadrain (**4a**)

Dunkelviolette, metallisch glänzende Nadeln. Ausb.: 3.83 g (66 %). Schmp.: 305–307 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1590, 1473, 1445, 1385, 1015, 760 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 426 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$  (426.4): ber. C 67.60, H 4.25, N 13.14; gef. C 67.55, H 4.41, N 13.17.

#### 2,4-Bis[1-(2-chlorphenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (**4b**)

Leuchtend rote Kristalle. Ausb.: 2.18 g (24 %). Schmp.: 280–282 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1610, 1543, 1478, 1389, 1012, 760, 720 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 496 (69) [ $\text{M} + 2$ ] $^+$ , 494 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (495.3): ber. C 58.20, H 3.26, N 11.31; gef. C 57.88, H 3.15, N 11.50.

#### 2,4-Bis[1-(3-chlorphenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (**4c**)

Braune, metallisch glänzende Fasern. Ausb.: 2.08 g (35 %). Schmp.: 271–273 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1595, 1475, 1385, 1021, 780, 750 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 496 (76) [ $\text{M} + 2$ ] $^+$ , 494 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (495.3): ber. C 58.20, H 3.26, N 11.31; gef. C 57.94, H 3.25, N 11.30.

#### 2,4-Bis[1-(4-chlorphenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (**4d**)

Violette, feine Nadeln. Ausb.: 4.37 g (74 %). Schmp.: 304–306 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1475, 1415, 1389, 1010, 835 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 496 (68) [ $\text{M} + 2$ ] $^+$ , 494 (100) [ $\text{M}^+$ ]. –  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_4$  (495.3): ber. C 58.20, H 3.26, N 11.31; gef. C 57.66, H 3.12, N 11.45.

**2,4-Bis[5-hydroxy-3-methyl-1-(4-nitrophenyl)-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (4e)**

Dunkelviolette Fasern. Ausb.: 1.47 g (24 %). Schmp.: Ab 315 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1599, 1484, 1341, 1018, 758 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 516 (100) [ $M^+$ ]. –  $C_{24}H_{16}N_6O_8$  (516.4): ber. C 55.82, H 3.12, N 16.27; gef. C 55.67, H 2.96, N 16.08.

**2,4-Bis[5-hydroxy-3-methyl-1-(3-sulfamoylphenyl)-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (4f)**

Violettes, metallisch glänzendes Pulver. Ausb.: 2.94 g (42 %). Schmp.: Ab 321 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1655, 1595, 1515, 1438, 1335, 1021 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 584 (100) [ $M^+$ ]. –  $C_{24}H_{20}N_6O_8S_2$  (584.6): ber. C 49.31, H 3.45, N 14.38, S 10.97; gef. C 49.42, H 3.50, N 14.34, S 11.03.

**2,4-Bis[5-hydroxy-3-methyl-1-(4-sulfamoylphenyl)-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (4g)**

Dunkelrotes Pulver. Ausb.: 4.80 g (68 %). Schmp.: 235–237 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1625, 1585, 1335, 1015, 830 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 584 (100) [ $M^+$ ]. –  $C_{24}H_{20}N_6O_8S_2$  (584.6): ber. C 49.31, H 3.45, N 14.38; gef. C 48.88, H 4.01, N 14.84.

**2,4-Bis[5-hydroxy-1-(4-(2-hydroxyethylsulfonyl)-phenyl)-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (4h)**

Dunkelrotes Pulver. Ausb.: 2.92 g (38 %). Schmp.: 295–297 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 3260$  (OH), 1590, 1480, 1375, 1010, 750  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 642 (100) [ $M^+$ ]. –  $C_{28}H_{26}N_4O_{10}S_2$  (642.7): ber. C 52.33, H 4.08, N 8.72; gef. C 51.87, H 4.12, N 8.62.

**2,4-Bis[1-(2,5-dichlorphenyl)-5-hydroxy-3-methyl-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (4i)**

Leuchtend rote Fasern. Ausb.: 2.79 g (41 %). Schmp.: 310–312 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1580, 1470, 1392, 1020, 810 \text{ cm}^{-1}$ . – MS (FD):  $m/z$  (%) = 566 (39) [( $M + 4$ )<sup>+</sup>], 564 (100) [( $M + 2$ )<sup>+</sup>], 562 (69) [ $M^+$ ]. –  $C_{24}H_{14}Cl_4N_4O_4$  (564.2) ber. C 51.09, H 2.50, N 9.93; gef. C 51.05, H 2.64, N 9.96.

**2,4-Bis[5-hydroxy-3-methyl-1-(4-methylphenyl)-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (4j)**

Dunkelviolette Nadeln. Ausb.: 3.17 g (58 %). Schmp.: Ab 308 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu = 1650–1400 \text{ cm}^{-1}$  (br). – MS (FD):  $m/z$  (%) = 454 (100) [ $M^+$ ]. –  $C_{20}H_{22}N_4O_4$  (454.5): ber. C 68.71, H 4.88, N 12.33; gef. C 68.70, H 4.72, N 12.28.

**Nachweis von 3-Hydroxy-4-[5-hydroxy-3-methyl-1-(4-methylphenyl)-1H-pyrazol-4-yl]-3-cyclobuten-1,2-dion (6)**

Quadratsäure (**1**) (4.01 g, 35.16 mmol) und Pyrazolinon **3j** (3.31 g, 17.59 mmol) wurden in *n*-Butanol/Toluol (*v:v* = 5:2, 210 ml) eingetragen und unter Rühren 4 h zum Rückfluß erhitzt. Das während der Reaktion gebildete H<sub>2</sub>O wurde mit Hilfe eines Wasserabscheiders kontinuierlich entfernt. Während des Erhitzens bildete sich ein violetter Niederschlag. Dieser wurde noch heiß abgesaugt. Die Untersuchung mittels LC-MS zeigte, daß der violette Niederschlag aus dem Quadrain **4j** (Hauptprodukt) und dem Hydroxy-pyrazolyl-cyclobutendion **6** (Nebenprodukt) bestand. Die Mutterlauge wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Dabei fielen schwach violette Fasern aus, die aus Ethylenglykolmonomethylether umkristallisiert wurden. Fast weiße, wasserartige Fasern. Ausb.: 0.09 g (<1 %). Schmp.: 156–157 °C. – IR (KBr):  $\nu = 2910$  (w), 2800 (w) (CH<sub>3</sub>), 1780 (s) (C=O), 1685 (s), 1585 (s)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (EI):  $m/z$  (%): 285 (72) [( $M+H$ )<sup>+</sup>], 257 (5), 234 (22), 228 (16), 192 (32), 179 (23), 152 (36), 149 (56), 112 (47), 91 (100), 71 (39). –  $C_{15}H_{12}N_2O_4$  (284.3): ber. C 63.38, H 4.25, N 9.85; gef. C 62.87, H 4.99, N 9.08.

**2,4-Bis(3-ethyl-5-hydroxy-1-phenyl-1H-pyrazol-4-yl)quadrain (8a)**

Eine Suspension von Quadratsäure (**1**) (1.14 g, 0.010 mol) und Pyrazolin-5-on **7a** (3.76 g, 0.020 mol) in *n*-Butanol/Toluol (*v:v* = 2:1, 60 ml) wurde unter Rühren 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Die anfangs orangefarbene Lösung färbte sich langsam schwarzbraun, und ein dunkler Feststoff fiel aus. Dieser wurde abgesaugt und aus Toluol umkristallisiert. Rotbraune, feine Nadeln. Ausb.: 2.27 g (50 %). Schmp.: 291–295 °C (Zers.). – UV/vis (N-Methylpyrrolidinon):  $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ . – IR (KBr):  $\nu = 2980, 2870$  (w) (CH), 1650–1350 (br, wenig strukturiert)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (EI):  $m/z$  (%) = 454 (100) [ $M^+$ ], 77 (38). –  $C_{26}H_{22}N_4O_4$  (454.5): ber. C 68.71, H 4.88, N 12.33; gef. C 68.73, H 4.89, N 12.38.

**2,4-Bis(5-hydroxy-1,3-diphenyl-1H-pyrazol-4-yl)quadrain (8b)**

Quadratsäure (**1**) (3.45 g, 0.030 mol) und Pyrazolin-5-on **7b** (14.16 g, 0.060 mol) wurden in *n*-Butanol/Toluol (*v:v* = 5:2, 300 ml) eingetragen und die Suspension unter Rühren 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Nach *ca.* 30 min setzte die Ausfällung dunkler Kristalle ein. Nach Beendigung der Reaktion wurde abgesaugt, mit Ethanol und sodann mit Diethylether gewaschen. Violette Kristalle. Ausb.: 7.92 g (48 %). Schmp.: 327 °C (Zers.). – UV/vis (N-Methylpyrrolidinon):  $\lambda_{\text{max}} = 523 \text{ nm}$ . – IR (KBr):  $\nu = 1620, 1549, 1474, 1400, 1379, 1177, 1123, 974, 750 \text{ cm}^{-1}$ . – MS

(ED):  $m/z$  (%) = 552 (12), 551 (40), 550 (100)  $[M^+]$ , 494 (5). –  $C_{34}H_{22}N_4O_4$  (550.6): ber. C 74.17, H 4.03, N 10.18; gef. C 74.01, H 4.02, N 10.19.

**2,4-Bis(5-hydroxy-1,3-dimethyl-1H-pyrazol-4-yl)quadrain (8c)**

Quadratsäure (**1**) (1.71 g, 0.015 mol) und Pyrazolin-5-on **7c** (3.36 g, 0.030 mol) wurden in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 5:2, 100 ml) suspendiert und die Suspension unter Rühren 2 h am Wasserabscheider erhitzt. Es erfolgte Verfärbung des Reaktionsansatzes nach dunkelrot. Beim Abkühlen fielen Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ethanol gewaschen wurden. Hellrote Kristalle. Ausb.: 1.49 g (33 %). Schmp.: 294 °C (Zers.). – UV/vis (N-Methylpyrrolidinon):  $\lambda_{\max}$  = 486 nm. (Lit.<sup>24</sup>: UV/vis (THF):  $\lambda_{\max}$  = 492 nm). – IR (KBr):  $\nu$  = 1622, 1551, 1530, 1441, 1406, 1183, 1123, 1071, 1001  $cm^{-1}$ . –  $C_{14}H_{14}N_4O_4$  (302.3): ber. C 55.64, H 4.66, N 18.53; gef. C 55.41, H 4.60, N 18.44.

**2,4-Bis[5-hydroxy-3-methyl-1-(1,1-dioxotetrahydro-1 $\lambda^6$ -3-thienyl)-1H-pyrazol-4-yl]quadrain (8d)**

Eine Suspension von Quadratsäure (**1**) (1.34 g, 0.012 mol) und Pyrazolin-5-on **7d** (5.08 g, 0.024 mol) in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 5:2, 100 ml) wurde unter Rühren 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das während der Destillation gebildete Wasser wurde kontinuierlich am Wasserabscheider entfernt. Man ließ abkühlen und saugte den bereits während des Erhitzens ausgefallenen Niederschlag ab. Umkristallisation aus DMF. Rotes Pulver. Ausb.: 4.49 g (75%). Schmp.: 285–287 °C (Zers.). – UV/vis (N-Methylpyrrolidinon):  $\lambda_{\max}$  = 486 nm. – IR (KBr):  $\nu$  = 1630, 1600, 1530, 1479, 1317, 1173  $cm^{-1}$ . – MS (ED):  $m/z$  (%) = 511 (11), 510 (37)  $[M^+]$ , 455 (20), 418 (11), 392 (7), 228 (6), 216 (10), 124 (20), 118 (30). –  $C_{20}H_{22}N_4O_6S_2$  (510.6): ber. C 47.05, H 4.34, N 10.91, S 12.57; gef. C 47.02, H 4.33, N 10.91, S 12.46.

**3-Hydroxy-4-(2,3-dimethyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-3-cyclobuten-1,2-dion (Antipyryl-hydroxy-cyclobutendion) (10a)**

Eine Lösung von Antipyryn (**9a**) (34.90 g, 0.185 mol) in *n*-Butanol/Benzol (v:v = 5:2, 700 ml) wurde mit Quadratsäure (**1**) (21.15 g, 0.185 mol) versetzt und die Suspension unter Rühren 4.5 h zum Rückfluß erhitzt. Mittels eines Wasserabscheiders wurde gebildetes Wasser kontinuierlich entfernt. Nach kurzer Zeit bildete sich eine gelbe Lösung aus der nach ca. 1–2 h eine Ausfällung von Kristallen einsetzte. Nach beendeter Reaktion wurde abgekühlt und das ausgefallene Rohprodukt abgesaugt. Es wurde aus Ethylenglykolmonomethylether umkristallisiert und mit Diethylether nachgewaschen. Gelbe Kristalle. Ausb.: 30.86 g (59 %). Schmp.: 236–

238 °C (Zers.) (Lit. [9]: 238 °C). – IR (KBr):  $\nu$  = 3080 (w, CH), 3040 (w, CH), 1780 (vs, CO), 1720 (vs, CO), 1630–1350 (br, unstrukturiert)  $cm^{-1}$ . –  $^1H$  NMR ( $[D_6]$ -DMSO):  $\delta$  = 2.73 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.41 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 7.53–7.55 (m, 2 H, Ar-H), 7.62–7.65 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}C$  NMR ( $[D_6]$ -DMSO):  $\delta$  = 12.53, 33.99, 98.92, 128.54, 130.09, 130.83, 131.15, 147.56, 161.28, 169.44, 192.49, 193.39. – MS (ED):  $m/z$  (%) = 257 (1), 256 (9), 229 (7), 228 (50), 199 (10), 123 (12), 81 (27), 80 (19), 56 (100). – MS (FD):  $m/z$  (%) = 284 (100)  $[M^+]$ . –  $C_{15}H_{12}N_2O_4$  (284.3): ber. C 63.38, H 4.26, N 9.86; gef. C 63.32, H 4.12, N 9.69.

**3-Hydroxy-4-(3-ethyl-2-methyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-3-cyclobuten-1,2-dion (10b)**

Eine Lösung des Pyrazolin-5-ons **9b** (2.00 g, 0.010 mol) in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 2:1, 60 ml) wurde mit Quadratsäure (**1**) (1.14 g, 0.010 mol) versetzt und unter Rühren 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Im Laufe des Erhitzens fiel aus der orangefarbenen Lösung ein gelber Feststoff aus. Es wurde abgekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus Ethylenglykolmonomethylether umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Ausb.: 1.22 g (41 %). Schmp.: 237–240 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  = 3060 (w, CH), 2960, 2930, 2870 (w, CH), 1780, 1725 (s, CO)  $cm^{-1}$ . – MS (ED):  $m/z$  (%) = 299 (1)  $[(M+1)^+]$ , 270 (24), 242 (100), 213 (21), 122 (45), 93 (35), 77 (21). –  $C_{16}H_{14}N_2O_4$  (298.3): ber. C 64.21, H 4.73, N 9.39; gef. C 64.41, H 4.77, N 9.32.

**3-Hydroxy-4-(2-methyl-1,3-diphenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-3-cyclobuten-1,2-dion (10c)**

Eine Lösung des Pyrazolin-5-ons **9c** (12.52 g, 0.050 mol) in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 2:1, 300 ml) wurde mit Quadratsäure (**1**) (5.70 g, 0.050 mol) versetzt und unter Rühren 4 h am Wasserabscheider erhitzt. Aus der Reaktionslösung fiel bereits während des Erhitzens ein gelber Feststoff aus. Es wurde abgekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Gelbe, feine Kristalle. Ausb.: 6.22 g (36 %). Schmp.: 250–253 °C (Zers.). – IR (KBr):  $\nu$  = 3060 (w, CH), 1780, 1730 (s, CO)  $cm^{-1}$ . –  $C_{20}H_{14}N_2O_4$  (346.3): ber. C 69.36, H 4.07, N 8.09; gef. C 69.21, H 4.10, N 8.07.

**3-Hydroxy-4-(2-ethyl-3-methyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-3-cyclobuten-1,2-dion (10d)**

Darstellung analog **10a** aus: Pyrazolin-5-on **9d** (4.04 g, 0.020 mol) und Quadratsäure (**1**) (2.28 g, 0.020 mol), in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 5:2, 120 ml). Umkristallisation aus Ethylenglykolmonomethylether. Hellgelbe Kristalle. Ausb.: 2.62 g (44 %). Schmp.: 260–262 °C. – IR (KBr):  $\nu$  = 2982 (w, CH), 1782, 1720 (s, CO), 1595 (s), 1547 (m)  $cm^{-1}$ . –  $^1H$  NMR ( $[D_6]$ -DMSO):  $\delta$  = 1.02 (t,  $J$  = 7.15 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 2.77 (s, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.88 (q,  $J$  = 7.14 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>),

7.57 (m, 2 H, Ar-H), 7.63 (m, 3 H, Ar-H). –  $^{13}\text{C}$  NMR ( $[\text{D}_6]$ -DMSO):  $\delta$  = 12.36, 13.27, 41.88, 99.85, 128.31, 130.12, 130.69, 131.49, 148.24, 162.34, 169.35, 192.69, 193.35. – MS (EI):  $m/z$  (%) = 270 (20), 243 (14), 242 (95), 277 (18), 213 (14), 199 (24), 185 (10), 150 (33), 149 (34), 123 (23), 122 (77), 121 (16), 120 (53), 119 (25), 95 (22), 94 (51), 93 (18), 80 (22), 77 (44). – MS (FD): 298 (100)  $[\text{M}^+]$ . –  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  (298.3): ber. C 64.42, H 4.73, N 9.39; gef. C 64.38, H 4.64, N 9.39.

*3-Hydroxy-4-(2,3-diethyl-1-phenyl-5-oxo-2,5-dihydro-1H-pyrazol-4-yl)-3-cyclobuten-1,2-dion (10e)*

Darstellung analog **10a** aus Pyrazolin-5-on **9e** (2.20 g, 0.010 mol) und Quadratsäure (**1**) (1.15 g, 0.010 mol), in *n*-Butanol/Toluol (v:v = 2:1, 60 ml). Es wurde 5.5 h am Wasserabscheider erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein gelber Feststoff

aus der roten Lösung aus. Es wurde abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus 2-Propanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln. Ausb.: 1.30 g (42 %). Schmp.: 182–184 °C. – IR (KBr):  $\nu$  = 3060 (w, CH), 2980 (w, CH), 2940 (w, CH), 1780, 1725 (s, CO)  $\text{cm}^{-1}$ . – MS (EI):  $m/z$  (%) = 284 (23), 256 (100), 241 (26), 213 (21), 199 (27), 164 (35), 136 (63), 120 (49), 108 (36), 94 (21), 77 (84). – MS (FD)  $m/z$  (%): 313 (100)  $[(\text{M}+\text{H})^+]$ . –  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$  (312.3): ber. C 65.38, H 5.16, N 8.97; gef. C 65.36, H 5.21, N 8.94.

*Dank*

Wir danken Herrn Dr. R. Lantzsch, Bayer Crop Science, Monheim, für eine Untersuchung mittels LC/MS-Kopplung sowie für die Überlassung von Chemikalien. Unser Dank gilt ferner Herrn Dr. G. Penzlin, Magdeburg, für die Beratung in Nomenklaturfragen sowie Herrn Dipl.-Ing. P. Wiesert, Wiesbaden, für anregende Diskussionen.

- [1] 29. Mitteilung: A. H. Schmidt, G. Kircher, M. Willems, *J. Org. Chem.* **65**, 2379 (2000).
- [2] S. Cohen, J. R. Lacher, J. D. Park, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 3480 (1959).
- [3] R. West, D. L. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2577 (1963).
- [4] R. West (ed.): *Oxocarbons*, Academic Press, New York (1980).
- [5] A. H. Schmidt, *Chemie in unserer Zeit*, **16**, 57 (1982).
- [6] A. H. Schmidt, *Janssen Chimica Acta* **4**, 3 (1986).
- [7] G. Seitz, P. Imming, *Chem. Rev.* **92**, 1227 (1992).
- [8] A. H. Schmidt, *Synthesis* 961 (1980).
- [9] H. E. Sprenger, W. Ziegenbein, *Angew. Chem.* **80**, 541 (1968); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **7**, 530 (1968).
- [10] A. H. Schmidt, in: R. West, (Ed.): *Oxocarbons*, Kapitel 10, S. 185, Academic Press, New York (1980).
- [11] a) C. T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3117 (1994); b) H. Meier, U. Dullweber, *Tetrahedron Lett.* **37**, 1191 (1996); c) H. Meier, U. Dullweber, *J. Org. Chem.* **62**, 4821 (1997); d) H. Meier, R. Petermann, U. Dullweber, *J. Prakt. Chem.* **340**, 744 (1998).
- [12] a) K. Y. Law, F. C. Bailey, *J. Imaging Sci.* **31**, 172 (1987); b) K. Y. Law, *Chem. Rev.* **93**, 449 (1993).
- [13] M. Emmelius, G. Pawlowski, H. W. Vollmann, *Angew. Chem.* **101**, 1475 (1989); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **28**, 1445 (1989).
- [14] a) L. S. Pu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 429 (1991); b) C. T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 259 (1994); c) C. T. Chen, S. R. Marder, L. T. Cheng, *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 3117 (1994); d) G. J. Ashwell, G. Jefferies, D. G. Hamilton, D. E. Lynch, M. P. Roberts, G. S. Bahra, C. R. Brown, *Nature* **375**, 385 (1995).
- [15] R. O. Loutfy, C. K. Hsiao, P. M. Kazmaier, *Photogr. Sci. Eng.* **27**, 5 (1983).
- [16] In nachfolgender Aufzählung berücksichtigen wir nur solche Heterocyclen, bei denen die Verknüpfung mit dem Vierring in direkter Weise an einem C-Atom des Heterocyclus erfolgt. Weit größer – hier aber nachdrücklich ausgeklammert – sind kondensierte Heterocyclen, bei denen die Verknüpfung des Vierrings an einen Carbocyclus erfolgt, dem ein Heterocyclus an-kondensiert ist.
- [17] a) A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **699**, 153 (1966); b) A. Treibs, K. Jacob, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **712**, 123 (1968).
- [18] D. Keil, H. Hartmann, T. Moschny, *Dyes and Pigments* **17**, 19 (1991).
- [19] D. Keil, H. Hartmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 979 (1995).
- [20] D. Keil, H. Hartmann, *Dyes and Pigments* **49**, 161 (2001).
- [21] M. Honda, M. Tamaka, Y. Nakayama, H. Kita, *JP* 2000345059, 12. 12. 2000; *Chem. Abstr.* **134**, 49128 (2000).
- [22] N. F. Haley, J. J. Krutak, R. J. Ott, *US* 4175956, 27. 11. 1979; *Chem. Abstr.* **92**, 102316 (1979).
- [23] *Res. Discl.* **173**, 31 (1978). Disclosed anonymously.
- [24] T. Ozawa, *EP* 1157990, 28. 11. 2001; *Chem. Abstr.* **136**, 12963 (2001).
- [25] T. Ozawa, Y. Haraguchi, T. Nakano, *WO* 200220671, 14. 03. 2002; *Chem. Abstr.* **136**, 254620 (2002).
- [26] K. Okubo, H. Kita, *JP* 20022100420, 05. 04. 2002; *Chem. Abstr.* **136**, 297377 (2002).
- [27] M. Nishizeki, N. Miura, *JP* 2003301009; 21. 10. 2003. *Chem. Abstr.* **139**, 330358 (2003).

- [28] K. Ofuku, N. Kagawa, JP 2004319309; 11. 11. 2004. Chem. Abstr. **141**, 413587 (2004).
- [29] W. Ried, A. H. Schmidt, Angew. Chem. **84**, 1048 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **11**, 997 (1972).
- [30] H. E. Sprenger, DE 1670364, 11. 02. 1971; Chem. Abstr.: Nicht referiert.
- [31] J. Kohler, Diplomarbeit, Fachhochschule Fresenius, Idstein (1997).
- [32] T. Schreck, Diplomarbeit, Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein (1998).
- [33] R. Rötz, Diplomarbeit, Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein (1999).
- [34] R. Pretsch, Diplomarbeit, Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein (2003).
- [35] S. v. Freytag-Loringhoven, Diplomarbeit, Europa Fachhochschule Fresenius, Idstein (2005).
- [36] A. Müller, K. Kratzl, K. P. Berger, Monatsh. Chem. **89**, 23 (1958).
- [37] A. Michaelis, Justus Liebigs Ann. Chem. **358**, 159 (1908).
- [38] K. v. Auwers, F. Niemeyer, J. Prakt. Chem. [2] **110**, 153, 181 (1925).
- [39] T. Eicher, H. J. Roth, Synthese, Gewinnung und Charakterisierung von Arzneistoffen, S. 138, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1986).