

Dicyanomethylenpyrazolinone und deren Bedeutung als Chromophor. Synthesen mit Nitrilen, 80. Mitt. [1]

Hans Junek*, Manfred Klade, Heinz Sterk und Walter Fabian

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Angewandte Organische Chemie,
Karl-Franzens-Universität, A-8010 Graz

(Eingegangen 29. Oktober 1987. Angenommen 11. November 1987)

Syntheses with Nitriles, LXXX.

Dicyanomethylenpyrazolinones and Their Chromophoric Properties

1-Phenyl-2-pyrazolin-5-ones **1 a–e** react with tetracyanoethylene forming the corresponding dicyanomethylenepyzolin-5-ones **2 a–e**. The products are deeply coloured with absorption bands between 550 and 650 nm, but low ϵ -values and negative solvatochromic effect. By amine-HCN exchange reaction with anilines the red-coloured phenylamino-cyanomethylene-pyrazolinones **3–6** are obtained. ^{15}N - and ^{13}C -NMR-data of **2** and quantum-chemical calculations (INDO/S-CI) reveal the extreme polarization and chromophoric properties of the described dicyanomethylene-pyrazolinones.

(*Keywords: Dicyanomethylene-pyrazolinones; Chromophoric properties; ^{13}C - and ^{15}N -Data; INDO/S-CI Calculations*)

Einleitung

Am Beispiel der Pyrazole bzw. Pyrazolinone kann sehr anschaulich gezeigt werden, welch außerordentlich verschiedene Reaktivität Tetracyanethylen (*TCE*) gegenüber CH-aciden Verbindungen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen besitzt [2]. So wird das 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on mit *TCE* unter HCN-Eliminierung in ein Tricyanvinylpyrazolinon überführt [3], während *TCE* in ethanolischer Lösung mit 1,3-disubstituierten, d. h. enolisierbaren Pyrazolinonen über ein Tetracyanethanaddukt unter Cyclisierung Dihydropyranopyrazole liefert, andererseits aber 2-Amino-pyrazole wiederum tricyanvinyliert werden und diese Zwischenprodukte unter Einbezug der Aminogruppe zu Pyrazolopyridinen cyclisieren [4]. Die Dicyanomethylenprodukte der eingesetzten Pyrazolinone konnten damals nicht gefaßt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Wie in der vorliegenden Arbeit gezeigt wird, können in Acetonitril leicht die Dicyanmethylenverbindungen der Pyrazolinone **1 a—e** mit *TCE* erhalten werden. Dabei entsteht bereits bei Raumtemperatur eine dunkelviolette Reaktionslösung, aus der **2 a—e** über ein nicht faßbares Tetracyanethanaddukt A als metallisch glänzende, nahezu schwarz gefärbte Kristalle ausfallen. Damit ist auch bereits das auffallendste Merkmal dieser Verbindungsklasse aufgezeigt: Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, liegen die Absorptionsmaxima von **2 a—d** im Bereich zwischen 545 und 560 nm, während bei der aus 3-Amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on erhaltenen Dicyanmethylenverbindung **2 e** das Absorptionsmaximum bei 650 nm liegt.

Dem stehen niedrige ε -Werte gegenüber (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. *Absorptionsmaxima von 2 a—e in Acetonitril*

2	λ_{max} (nm)	ε
a	547	720
b	560	625
c	545	590
d	560	700
e	650	330

So intensiv gefärbte Dicyanmethylenverbindungen von 5-Ringheterocyclen sind bisher nicht bekannt. Der Einfluß der beiden Cyangruppen in **2 a—e** wird verdeutlicht, wenn man als Vergleich die durch Kondensation von Pyrazolinonen mit Aceton erhältlichen homologen Isopropylidenverbindungen heranzieht, welche gelblich gefärbt sind [5, 6]. In der carbocyclischen Reihe sind z. B. die Dicyanmethylenverbindungen des 1,3-Indandions [7, 8] und des Krokonsäuredichlorids bzw. des Krokonsäure-monochlor-monomethylesters [9] ebenfalls gelb gefärbt, erst die Dianionen der Dicyanmethylenverbindungen der Krokonsäure sind wiederum tief gefärbt [10], ebenso das von Junek und Mitarb. beschriebene [11] Dicyanmethylen-tetrachlor-cyclopentadien, welche als Fulven eine zwar schwache, aber sehr langwellige Absorptionsbande bei über 500 nm aufweist [12].

Bei **2 a** kann außerdem eine negative Solvatochromie [13] beobachtet werden. Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, erfolgt mit fallender Lösungsmittelpolarität eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsbande (darauf wird später noch näher eingegangen).

Tabelle 2. Angaben zur Solvatochromie von **2a**

Lösungsmittel	Farbe der Lösung	$\lambda_{\max}$ (nm)	ϵ
Benzol	blau	565	1415
Acetonitril	violett	547	720
Methanol	rotviolett	545	505
Dimethylformamid	rotviolett	515	1085

In bezug auf ihre chemische Reaktivität reihen sich die Dicyanmethylenpyrazolinone **2a–e** in das Verhalten des 2-Dicyanmethylen-1,3-indandions ein [14, 15, 16], welches durch die Amin-HCN-Austauschreaktion gekennzeichnet ist. So werden mit Anilinen die in kristalliner Form auffallend rot gefärbten Anilincyanmethylen-pyrazolinone **3a–v** erhalten, die durchwegs eine Absorptionsmaximum von 380–395 nm ($\epsilon = 13\,000$ – $17\,000$) aufweisen. Benzidin reagiert erwartungsgemäß zum Bisprodukt **4**, Aminoazobenzol zu **5** und 2- bzw. 3-Aminopyridin liefert **6a–b**. Über die photochemisch bzw. thermisch gebildeten Polymethine aus den Addukten von **2a–d** mit N,N-Dialkylanilinen soll getrennt berichtet werden [17]. Es handelt sich dabei um tief violettblaue Farbstoffe ($\lambda_{\max} = 525$ – 560 nm).

¹⁵N- und ¹³C-Spektroskopie

Für eine vergleichende Betrachtung der spektroskopischen Eigenschaften der Dicyanmethylenpyrazolinone **2** und der durch eine Amin-HCN-Austauschreaktion erhaltenen Substitutionsprodukte **3** sowie für ihre quantenchemische Betrachtung wurde auch das Anilinomethylenpyrazolinon **7** herangezogen, da damit der Einfluß der Cyanogruppe in **3** relativiert werden kann. In Tabelle 3 sind die ¹⁵N- und ¹³C-NMR-Daten der Verbindungen **2c**, **3m** und **7** zusammengestellt.

Im ¹⁵N-Spektrum fällt auf, daß N² in **2c** bei -40.8 ppm, also extrem positiviert im Vergleich zu **3m** und **7**, in Erscheinung tritt. Die Lagen der Stickstoffatome der Nitrilgruppen sowie von N¹ weisen im Vergleich dazu kaum Änderungen in der chemischen Verschiebung auf. Als spektroskopische Besonderheit soll angemerkt werden, daß keine ¹J_{NH}-Kopplung in **3m** und **7** auftritt. Die Ursache liegt vermutlich in einer Tautomerie mit der C=O-Gruppe. Auch das ¹³C-Spektrum zeigt eine charakteristische Positivierung des Pyrazolrings. So absorbiert C⁴ in **2c** bei 149.4 ppm im Vergleich zu 101.8 in **7** und 105.5 in **3m**. Ebenso weist die Carbonylgruppe in **2c** die geringste Tieffeldverschiebung auf. Neben den Unterschieden zu den Derivaten **3m** und **7** zeigt **2c** aber auch eine spektroskopisch äußerst interessante und ungewöhnliche Verhaltensweise: So beobachtet man

Tabelle 3. ^{15}N - und ^{13}C -NMR-Daten von **2c**, **3m** und **7** (CDCl_3)

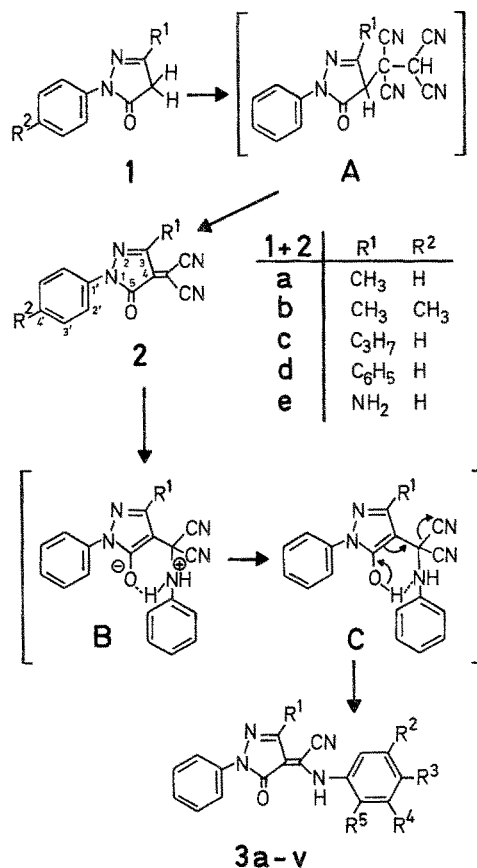
^{15}N	2c	3m	7
N^1	− 194.2	− 189.4	− 188.9
N^2	− 40.8	− 82.9	− 90.27
CN	− 96.2	− 97.4	—
CN	− 92.1	—	—
NH	—	− 256.9	− 251.9

Nitromethan als innerer Standard

^{13}C	2c	3m	7
C^3	146.0	145.4	151.0
C^4	149.4	105.5	101.8
$\text{C}^{4'}$	89.0	127.1	141.8
CN	111.0	110.5	—
C^5	158.2	165.0	165.3

TMS als innerer Standard

breite Absorptionen für C^4 , $\text{C}^{4'}$, C^5 und die Nitrilgruppen in polaren Solventien (*DMSO*, Acetonitril, Methanol), während die Absorptionen in unpolaren Solventien scharf sind. Gleichzeitig kann man beobachten, daß die Acetonitrillösung einer zeitlichen Veränderung unterliegt: So erscheinen die erwähnten Signale sofort nach Auflösen breit, während sie nach 16 Stunden scharf sind. Änderungen der Temperatur bei einer einmal ausgeprägten Form (scharfe Signale) ziehen keine Veränderung nach sich. Im Falle von frischen Lösungen werden bei Temperaturerhöhung die Signale irreversibel scharf. Die Ursache dieser Verbreiterung ist in einer Solvens-Solute-Wechselwirkung zu sehen. Unterschiedliche Mischungen unpolarer und polarer Lösungsmittel erlauben den Übergang von scharfen Signalen zu extrem breiten Signalen (z. B. Zugabe von Benzol zu Methanol in einem Mischungsverhältnis $> 4:1$, aber auch im Falle von Benzol-Acetonitril-Mischungen $> 5:1$). Es ist aufgrund der Untersuchungen plausibel, daß in polaren Solventien **2c** in assoziierter Form vorliegt, in unpolaren Solventien tritt keine Assoziation auf. Zusätzlich unterliegen die Assoziate einer thermodynamischen Kontrolle, die ihre Dissoziation fördert.



3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
a	CH ₃	H	H	H	H
b	CH ₃	H	H	H	CH ₃
c	CH ₃	H	H	CH ₃	H
d	CH ₃	H	CH ₃	H	H
e	CH ₃	H	H	H	OCH ₃
f	CH ₃	H	H	H	<i>iso</i> -C ₃ H ₇
g	CH ₃	H	H	Cl	H
h	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	H	H
i	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	H	CH ₃
j	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	H
k	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	CH ₃	H	CH ₃
l	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	H	OCH ₃
m	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	OCH ₃	H	H
n	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	H	<i>iso</i> -C ₃ H ₇
o	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	H	Cl	H
p	<i>n</i> -C ₃ H ₇	Cl	H	Cl	H
q	<i>n</i> -C ₃ H ₇	H	NO ₂	H	H
r	C ₆ H ₅	H	H	Cl	H
s	NH ₂	H	H	H	H
t	NH ₂	H	H	CH ₃	H
u	NH ₂	H	H	H	OCH ₃
v	NH ₂	H	OCH ₃	H	H

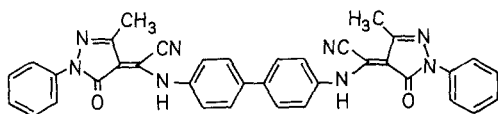
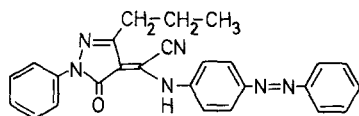
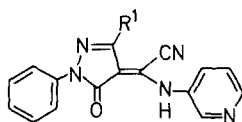
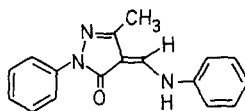
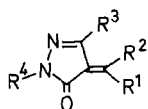
**4****5****6a** $R^1 = \text{CH}_3$ **b** $R^1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ **7**

Tabelle 4. Auflistung der für die Berechnung herangezogenen Verbindungen und Modellstrukturen



Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4	Nr.	R^1	R^2	R^3	R^4
M1	NH ₂	H	CH ₃	H	M10	NH ₂	CN	CH ₃	<i>Phe</i>
M2	NH ₂	CN	CH ₃	H	M11	<i>Phe</i> -NH	CN	CH ₃	H
M3	H	CN	CH ₃	H	3 a	<i>Phe</i> -NH	CN	CH ₃	<i>Phe</i>
M4	CN	CN	CH ₃	H	M12	H	CN	CH ₃	<i>Phe</i>
M5	NH ₂	CN	NH ₂	H	2 a	CN	CN	CH ₃	<i>Phe</i>
M6	H	CN	NH ₂	H	M13	NH ₂	CN	NH ₂	<i>Phe</i>
M7	CN	CN	NH ₂	H	M14	<i>Phe</i> -NH	CN	NH ₂	H
M8	NH ₂	H	CH ₃	<i>Phe</i>	3 s	<i>Phe</i> -NH	CN	NH ₂	<i>Phe</i>
M9	<i>Phe</i> -NH	H	CH ₃	H	M15	H	CN	NH ₂	<i>Phe</i>
7	<i>Phe</i> -NH	H	CH ₃	<i>Phe</i>	2 e	CN	CN	NH ₂	<i>Phe</i>

Quantenchemische Rechnungen

Zur Interpretation des drastischen Unterschiedes im Absorptionsverhalten der Pyrazolinonderivate **2** und **3** wurden an einigen Vertretern der beiden Verbindungstypen sowie an einer Reihe von Modellverbindungen (**M1**—**M15**, zur Struktur der untersuchten Verbindungen vgl. Tabelle 4) quantenchemische Rechnungen (INDO/S-CI [19], 250 einfach angeregte Konfigurationen, Geometrieoptimierung mittels AM1 [20]) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Rechnungen (Anregungsenergien ΔE (in 10^3 cm^{-1}) und Oszillatorstärken f des langwelligsten π - π^* -Überganges) sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Berechnete Anregungsenergien ΔE (in 10^3 cm^{-1}) und Oszillatorstärken f des langwelligsten π - π^* -Überganges der untersuchten Verbindungen

Nr.	ΔE	f	Nr.	ΔE	f
M1	30.9	0.315	M10	27.2	0.271
M2	28.8	0.355	M11	28.2	0.538
M3	28.4	0.272	3a ¹	26.6 ²	0.454 ²
M4	26.4	0.262	M12	25.7	0.121
M5	27.6	0.247	2a ¹	23.8	0.215
M6	26.2	0.192	M13	26.3	0.230
M7	24.2	0.174	M14	27.5	0.371
M8	30.0	0.371	3s ¹	26.2 ²	0.354 ²
M9	30.1	0.565	M15	24.3	0.169
7 ¹	29.2 ²	0.621 ²	2e ¹	22.1	0.151

¹ Experimentelle Werte: **7**: 29.4; **3a**: 26.7; **2a**: 18.3; **3s**: 26.3; **2d**: 15.4

² Abgeschätzt unter der Annahme eines additiven Beitrags der beiden Phenylgruppen

Da bei allen untersuchten Verbindungen in der CI-Wellenfunktion des ersten π - π^* -Überganges die HOMO-LUMO-Einfachanregung bei weitem dominiert ($> 90\%$), beschränken wir uns in der folgenden Diskussion auf eine Betrachtung dieser beiden Orbitale. Abbildung 1 zeigt diese für die Modellverbindungen **M1**—**M4** (aus Gründen der Übersichtlichkeit sind lediglich AO's mit $|c| > 0.1$ dargestellt).

Auffallender Unterschied zwischen dem Erscheinungsbild von HOMO und LUMO ist unabhängig von der Art der Substitution an der exocyclischen Doppelbindung die drastische Abnahme des Koeffizienten am Stickstoffatom 1 sowie die Zunahme der Koeffizienten an den beiden Kohlenstoffatomen der exocyclischen Doppelbindung. Wie aus Abb. 1 weiters ersichtlich, ist dieser Effekt um so ausgeprägter, je größer die

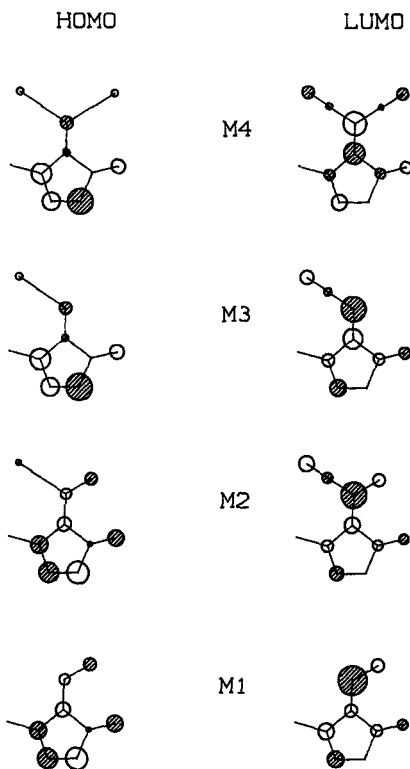


Abb. 1. HOMO-LUMO-Darstellung für die Modellverbindungen **M1**—**M4**

Akzeptoreigenschaft dieses Strukturelementes (d. h. zunehmende Substitution durch Nitrilgruppen) ist. Einführung von Donatorgruppen (z. B. Substitution durch NH_2) führt im Gegensatz dazu zu einer Verringerung dieses Effektes. Insbesondere im Falle der Dicyanomethylenverbindung **M4** ist das HOMO weitgehend im $\text{N}=\text{N}=\text{C}$ -Fragment des Pyrazolinonringes, das LUMO dagegen in der $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe lokalisiert. Der erste angeregte π - π^* -Zustand kann daher als intramolekularer Ladungsübertragungszustand mit dem $\text{N}=\text{N}=\text{C}$ -Fragment als Donator und der $\text{C}=\text{C}(\text{CN})_2$ -Gruppe als Akzeptor interpretiert werden. Akzeptorsubstituenten an der exocyclischen Doppelbindung sollten daher zu einer bathochromen, Donatorsubstituenten zu einer hypsochromen Verschiebung führen. In der Reihe **M1**—**M2**—**M3**—**M4** erwartet man daher zunehmend längerwellige Absorption. Die berechneten Anregungsenergien (Tabelle 5) stehen in vollkommener Übereinstimmung mit dieser Erwartung. Da ein Ersatz von NH durch N -Phenyl zu keiner signifikanten

Änderung des Erscheinungsbildes von HOMO und LUMO führt, sollte für die von **M1**—**M4** abgeleiteten Phenylderivate eine zunehmende bathochrome Verschiebung in der Reihenfolge **M8**—**M10**—**M12**—**2a**, **M9**—**M11** sowie **7**—**3a**—**2a** zu beobachten sein. Die experimentellen Ergebnisse für **7** ($\tilde{\nu} = 29\,400\text{ cm}^{-1}$), **3a** ($\tilde{\nu} = 26\,700\text{ cm}^{-1}$) und **2a** ($\tilde{\nu} = 18\,300\text{ cm}^{-1}$) finden damit eine einfache Erklärung.

Bei einem Vergleich der MO-Diagramme von **M4** und **M2**, die als Modells substanzen der Pyrazolinone **2** und **3** dienen, fällt weiters auf, daß die Größe der Koeffizienten an C^3 des HOMOs deutlich verschieden ist. Substitution durch eine Aminogruppe an dieser Position sollte daher bei den Verbindungen **2** zu einer wesentlich stärkeren Erhöhung der Donatoreigenschaft des $N=N=C$ -Fragmentes und somit ausgeprägteren bathochromen Verschiebung des ersten $\pi-\pi^*$ -Zustandes führen als bei den Verbindungen **3**. Abbildung 2 zeigt die MO-Diagramme der aminosubstituierten Modellverbindungen **M5**—**M7**. Eine analoge Argumentation wie vorhin läßt eine zunehmende bathochrome Verschiebung **M5**—**M6**—**M7** sowie bei den davon abgeleiteten Phenylverbindungen **M13**—**M15**—**2e** und **3s**—**2e** in völliger Übereinstimmung mit den berechneten Anregungsenergien (vgl. Tabelle 5) und den experimentellen Ergebnissen ($\tilde{\nu} \text{ 3s} = 26\,300\text{ cm}^{-1}$; $\tilde{\nu} \text{ 2e} = 15\,400\text{ cm}^{-1}$) erwarten. Im Einklang mit dieser Deutung des ersten $\pi-\pi^*$ -Zustandes als intramolekularem Charge-

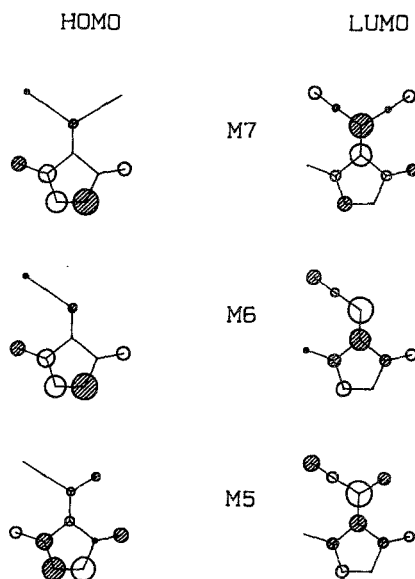


Abb. 2. HOMO-LUMO-Darstellung für die Modellverbindungen **M5**—**M7**

Transfer-Zustand stehen auch die berechneten Ladungsverteilungen. Beispielsweise beträgt für **M4** die Summe der Nettoladungen im N=N=C-Fragment -0.171 für den Grundzustand, aber $+0.378$ im S_1 -Zustand; für das C=C(CN)₂-Fragment sind die entsprechenden Werte -0.062 (S_0) und -0.551 (S_1).

Aus dem Gesagten lassen sich einige Voraussagen hinsichtlich des Einflusses von Substituenten auf das Absorptionsverhalten treffen:

1. Substitution im Phenylring der Anilino-Gruppe der Verbindungen vom Typ **3** sollte einen relativ geringen Einfluß besitzen. Für Substituenten, die die Donatoreigenschaft dieser Gruppe erniedrigen, erwartet man einen bathochromen Effekt. In der Tat absorbiert **3q** ($R^1 = p\text{-NO}_2\text{-Phe-NH}$) um ca. 1000 cm^{-1} längerwellig als **3a**.

2. Sowohl bei den Verbindungen **2** als auch **3** sollte Substitution des Phenylrestes in Stellung 1 des Pyrazolinonringes mit Donatorgruppen zu einer bathochromen, Akzeptorfunktionen dagegen zu einer hypsochromen Verschiebung führen. In Übereinstimmung mit dieser Voraussage absorbiert **2b** um ca. 400 cm^{-1} längerwellig. Aus dem MO-Diagramm (Abb. 1 und 2) ist weiters der deutliche Intensitätsunterschied der ersten Absorptionsbande (**2**: $\epsilon < 1000$, **3**: $\epsilon \approx 15000$) verständlich. Die vorhin erwähnte „Lokalisierung“ von HOMO und LUMO in unterschiedlichen Teilbereichen des Moleküls ist bei den Verbindungen **2** wesentlich stärker ausgeprägt als bei den Verbindungen **3**. Die gemäß der Beziehung $I \propto |\langle \psi_{\text{HOMO}} | \mu | \psi_{\text{LUMO}} \rangle|^2$ für die Intensität des Überganges maßgebliche Überlappung von HOMO und LUMO ist bei ersterem Typ deutlich geringer — daher die niedrigen Extinktionskoeffizienten. Einführung einer Aminogruppe in Position 3 des Pyrazolinonringes erhöht diesen „Lokalisierungseffekt“ noch weiter, so daß die 3-Aminogruppe zu einer Intensitätsverminderung führt (**2a**: $\epsilon = 720$, **2e**: $\epsilon = 330$).

Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Pyrazolinone **2** ist deren negative Solvatochromie. Dieser Befund war zunächst überraschend, da die Rechnungen in jedem Fall für den ersten angeregten Zustand ein deutlich höheres Dipolmoment als für den Grundzustand ergeben hatten (ca. zwei- bis dreifacher Wert). Nach den üblichen Vorstellungen würde man daher eine positive Solvatochromie erwarten. Wir interpretieren die beobachtete Blauverschiebung in polaren Lösungsmitteln als *Franck-Condon*-Effekt: Nach dem vorher Gesagten ist der Übergang in den S_1 -Zustand mit einer intramolekularen Ladungsverschiebung verbunden. Wegen der — verglichen mit dem Anregungsprozeß — sehr viel langsameren Lösungsmittelreorientierung resultiert in polaren Solventien ein destabilisierender Energiebeitrag zu S_1 . Berücksichtigung des Lösungsmiteleinflusses in den quantenchemischen Rechnungen mittels des einfachen Solvatonenmodells [21] ergibt tatsächlich eine Blauverschiebung der

ersten Absorptionsbande (**M4**: $\Delta\tilde{\nu} = 930$ und 1600 cm^{-1} für Dielektrizitätskonstanten von 2.28 (Benzol) und 37.5 (Acetonitril).

Dr. M. Ratzenhofer sei für die Mitarbeit bei der Synthese von **2a–e** gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. UV-Spektren: Perkin-Elmer Hitachi 200. IR: Perkin-Elmer 421. ^1H -NMR-Spektren: Varian 360 A, ^{13}C - und ^{15}N -Spektren: Varian XL 200. Massenspektren: Varian Gnom.

4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (**2a**)

1.28 g (10 mmol) Tetracyanethylen (TCE) werden in 20 ml Acetonitril gelöst, auf 40°C erwärmt und unter Rühren 0.87 g (5 mmol) 3-Methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on langsam zugegeben. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Filtrat mit H_2O versetzt. Der ausgefallene Niederschlag **2a** (Ausb. 1.0 g = 80% d. Th.) wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, dunkle Nadeln mit Schmp. 178°C .

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}$ (236.2). Ber.: C 66.10, H 3.41, N 23.71.

Gef.: C 66.03, H 3.49, N 23.69.

IR (KBr): 1720, 1710, 1595, 1495, 770 cm^{-1} .

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 2.5 (s, CH_3), 7.0–8.0 (m, Aromat) ppm.

UV-VIS (CH_3CN): 250 (29 200), 295 (10 300), 547 nm ($\epsilon = 720$).

MS (m/e , %): 236 (100), 210 (13), 195 (3), 105 (3), 91 (9).

4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-*p*-tolyl-2-pyrazolin-5-on (**2b**)

1.28 g (10 mmol) TCE werden in 20 ml Acetonitril gelöst, auf 40°C erwärmt und unter Rühren 0.95 g (5 mmol) 3-Methyl-1-*p*-tolyl-2-pyrazolin-5-on eingetragen. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und mit Wasser versetzt (Ausb.: 1.1 g = 88% d. Th.), aus Ethanol dunkle Nadeln vom Schmp. 145°C .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}$ (250.2). Ber.: C 67.18, H 4.03, N 22.39.

Gef.: C 67.34, H 4.21, N 22.39.

IR (KBr): 2930, 2230, 1710, 1600 cm^{-1} .

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 2.3 (s, CH_3), 2.4 (s, CH_3), 7.1–7.6 (m, Aromat) ppm.

UV-VIS (CH_3CN): 275 (30 600), 305 (7 260), 560 nm ($\epsilon = 625$).

4-Dicyanmethylen-1-phenyl-3-propyl-2-pyrazolin-5-on (**2c**)

1.28 g (10 mmol) TCE werden in 20 ml Acetonitril gelöst, auf 40°C erwärmt und unter Rühren 1.01 g (5 mmol) 1-Phenyl-3-propyl-2-pyrazolin-5-on langsam zugegeben. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Filtrat mit H_2O versetzt.

Der ausgefallene Niederschlag **2c** (Ausb. 1 g = 83% d. Th.) wird abgesaugt und aus Ethanol umkristallisiert, dunkle Nadeln mit Schmp. 110–112 °C.

$C_{15}H_{12}N_4O$ (264.3). Ber.: C 68.17, H 4.58, N 21.19.

Gef.: C 68.12, H 4.68, N 21.24.

IR (KBr): 2960, 1710, 1590, 770 cm^{-1} .

100 MHz- 1H -NMR ($DMSO-d_6$): 1.19 (t, CH_3), 1.9 (s, CH_2), 7.5–8.5 (Aromat) ppm.

UV-VIS (CH_3CN): 250 (23 300), 295 (7 800), 545 nm ($\epsilon = 590$).

4-Dicyanmethylen-1,3-diphenyl-2-pyrazolin-5-on (**2d**)

1.28 g (10 mmol) *TCE* werden in 20 ml Acetonitril gelöst, auf 40 °C erwärmt und unter Rühren langsam 1.18 g (5 mmol) 1,3-Diphenyl-2-pyrazolin-5-on zugegeben. Nach dem Erkalten wird abfiltriert und das Filtrat mit H_2O versetzt. Der Niederschlag (Ausb. 2.2 g = 81% d. Th.) wird aus hochsiedendem Petrolether umkristallisiert, dunkle Nadeln mit Schmp. 162 °C.

$C_{18}H_{10}N_4O$ (298.3). Ber.: C 72.48, H 3.38, N 18.78.

Gef.: C 72.58, H 3.64, N 18.75.

IR (KBr): 1715, 1595, 760 cm^{-1} .

UV-VIS (CH_3CN): 255 (20 500), 300 (6 300), 560 ($\epsilon = 700$).

3-Amino-4-dicyanmethylen-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (**2e**)

1.75 g (10 mmol) 3-Amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on werden mit 1.28 g (10 mmol) *TCE* in 60 ml Ethanol bei Raumtemperatur 30 min gerührt. Der ausgefallene Niederschlag **2e** (Ausb. 2.2 g = 93% d. Th.) wird aus Butanol bzw. Isopropanol umkristallisiert, dunkelvioletten Nadeln, die sich ab 220 °C zersetzen.

$C_{12}H_7N_5O$ (237.2). Ber.: 60.75, H 2.95, N 29.53.

Gef.: 60.82, H 2.97, N 29.59.

IR (KBr): 3460, 3360, 1710, 1640, 770 cm^{-1} .

1H -NMR ($DMSO-d_6$): 3.0–4.0 (s, breit, NH_2), 7.0–8.0 (m, Aromat) ppm.

UV-VIS (CH_3CN): 260 (26 000), 650 nm ($\epsilon = 330$).

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von **2a–d** mit prim. Anilinen zu **3a–v**, **4**, **5** und **6a–b**

10 mmol **2a–d** werden mit 25 mmol des entsprechenden Anilins in 100 ml Ethanol zum Sieden erhitzt (für **3p** wird *n*-Butanol verwendet) und gegebenenfalls Ethanol bis zur vollständigen Lösung nachgegeben (für **4** wird auf eine vollständige Lösung verzichtet). Die Reaktion ist nach 10 min beendet, nur für **3p, q** wird 2 h erhitzt. Die intensiv rotbraun gefärbten Produkte kristallisieren in fasrigen Nadeln und sind analysenrein.

Experimentelle und spektroskopische Daten von **3a–v**, **4**, **5** und **6a–b** in Tabelle 6, Nomenklatur und elementaranalytische Daten von **3a–q**, **4** und **6a** in Tabelle 7, von **3h–q**, **5** und **6b** in Tabelle 8 und von **3r–v** in Tabelle 9.

Tabelle 6. Experimentelle und spektroskopische Daten von **3a–v**, **4**, **5** und **6a–b**

Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	IR (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR (CDCl ₃) ppm	
3a	151	85	1 630, 1 595, 1 585, 1 500, 1 375, 1 010, 750	2.5 (s, 3 H), 7.0—8.1 (m, 10 H)
3b	171	87	1 630, 1 595, 1 500, 1 375, 750	2.3 (s, 3 H), 2.4 (s, 3 H), 7.0—8.0 (m, 10 H)
3c	118	80	1 645, 1 630, 1 595, 1 500, 1 370	2.3 (s, 3 H), 2.4 (s, 3 H), 7.0—8.0 (m, 10 H)
3d	144	87	1 640, 1 620, 1 595, 1 500, 1 365, 750	2.3 (s, 3 H), 2.4 (s, 3 H), 7.0—8.0 (m, 10 H)
3e	148	85	1 640, 1 615, 1 595, 1 580, 1 500, 1 375	2.4 (s, 3 H), 3.9 (s, 3 H), 6.8—8.1 (m, 10 H)
3f	134	84	2 960, 1 620, 1 595, 1 500, 1 365, 1 005	1.2 (s, 3 H), 1.3 (s, 3 H), 2.4 (s, 3 H), 3.0—3.5 (m, 1 H), 7.0—8.2 (m, 9 H)
3g	144	83	1 630, 1 590, 1 575, 1 500, 1 370, 1 010	2.55 (s, 3 H), 7.0—8.2 (m, 10 H)
3h	139	77	2 960, 1 640, 1 610, 1 590, 1 500, 1 360, 750	1.1 (t, 3 H), 1.8 (m, 2 H), 2.8 (t, 2 H), 6.9—8.1 (m, 9 H)
3i	147	67	2 960, 1 640, 1 620, 1 590, 1 500, 1 360	1.1 (t, 3 H), 1.8 (m, 2 H), 2.4 (s, 3 H), 2.8 (t, 2 H), 7.0—8.1 (m, 9 H)
3j	126	81	2 965, 1 635, 1 595, 1 580, 1 500, 1 365	1.0 (t, 3 H), 1.8 (m, 2 H), 2.3 (s, 3 H), 2.8 (t, 2 H), 7.0—8.1 (m, 10 H)
3k	142	86	2 960, 1 650, 1 605, 1 590, 1 490, 1 360	1.1 (t, 3 H), 1.8 (m, 2 H), 2.3 (s, 6 H), 7.0—8.0 (m, 8 H)

Tabelle 6 (Fortsetzung)

	Schmp. °C	Ausb. % d. Th.	IR (KBr) cm ⁻¹	¹ H-NMR (CDCl ₃) ppm
3l	157	76	2960, 1640, 1620, 1580, 1500, 1380, 750	1.0 (t, 3 H), 1.7 (m, 2 H), 2.8 (t, 2 H), 3.85 (s, 3 H), 6.8—8.0 (m, 9 H)
3m	110	61	2960, 1650, 1610, 1590, 1510, 1360, 1250	1.1 (t, 3 H), 1.7 (m, 2 H), 2.8 (t, 2 H), 3.8 (s, 3 H), 6.8—8.1 (m, 9 H)
3n	102	75	2960, 1640, 1615, 1590, 1500, 1370, 1190, 750	0.9—3.3 (m, n-propyl & isopropyl), 7.1—8.2 (m, 9 H)
3o	137	75	2960, 1630, 1590, 1365	1.0 (t, 3 H), 1.7 (m, 2 H), 2.75 (t, 2 H), 7.0—8.0 (m, 9 H)
3p	127	52	2960, 1625, 1585, 1565, 1500, 1365, 1055	1.1 (t, 3 H), 1.8 (m, 2 H), 2.8 (t, 2 H), 7.0—8.0 (m, 9 H)
3q	179	64	2930, 1620, 1585, 1490, 1335, 760	1.0 (t, 3 H), 1.7 (m, 2 H), 2.7 (t, 2 H), 7.0—8.3 (m, 9 H)
3r	152	61	1650, 1615, 1580, 1060	7.2—8.3 (m, Aromaten)
3s	187	81	3480, 3340, 1630, 1370	4.6 (s, NH ₂), 7.0—8.0 (m, Aromat)
3t	158	60	3440, 3320, 3180, 1625, 1595, 1495, 1360	2.4 (s, 3 H), 4.6 (s, breit, 2 H), 7.0—8.1 (m, 10 H)
3u	216	46	3440, 3300, 3160, 1620	—
3v	157	84	3480, 3320, 1625, 1605, 1370	3.9 (s, 3 H), 4.6 (s, breit, 2 H), 6.8—8.0 (m, 9 H)
4	255	43	3500—3400, 2920, 1620, 1590, 1500, 1360	—
5	197	74	1625, 1590, 1500, 1370	—
6a	171	65	1610, 1595, 1570, 1365, 1005	2.4 (s, 3 H), 7.0—8.7 (m, 10 H)
6b	171	65	2920, 1640, 1610, 1590, 1485, 1360, 1190, 760	1.0 (t, 3 H), 1.8 (m, 2 H), 2.8 (t, 2 H), 6.9—8.7 (m, 10 H)

Tabelle 7. Nomenklatur, Summenformel, Mol.-Masse und elementaranalytische Daten von **3 a–g**, **4** und **6 a**

	4-(.....cyanomethylen)- -3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on	Summenformel Mol.-Masse	Elementaranalyse				
			Ber. Gef.	C	H	N	Cl
3 a	Phenylamino-	$C_{18}H_{14}N_4O$ 302.3		71.52	4.63	18.54	
3 b	2'-Methyl-phenylamino-	$C_{19}H_{16}N_4O$ 316.4		71.42	4.80	18.55	
3 c	3'-Methyl-phenylamino-	$C_{19}H_{16}N_4O$ 316.4		72.12	5.10	17.71	
3 d	4'-Methyl-phenylamino-	$C_{19}H_{16}N_4O$ 316.4		72.93	4.90	17.65	
3 e	2'-Methoxy-phenylamino-	$C_{19}H_{16}N_4O_2$ 332.4		72.12	5.10	17.71	
3 f	2'-Isopropyl-phenylamino-	$C_{21}H_{20}N_4O$ 344.4		72.18	5.03	17.67	
3 g	3'-Chlor-phenylamino-	$C_{18}H_{13}N_4ClO$ 336.8		72.13	5.21	17.71	
4	4,4'-Bis-(4-amino-cyanomethylen- -3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin- -5-on)-diphenyl	$C_{36}H_{26}N_8O$ 602.7		68.65	4.85	16.86	
6 a	Pyrid-3-yl-amino-	$C_{17}H_{13}N_5O$ 303.3		68.51	4.95	16.60	
				73.24	5.85	16.27	
				73.26	5.70	16.20	
				64.20	3.89	16.64	10.52
				64.15	4.00	16.49	10.50
				71.74	4.35	18.60	
				71.77	4.43	18.45	
				67.32	4.32	23.08	
				67.04	4.31	22.98	

Tabelle 8. Nomenklatur, Summenformel, Mol.-Masse und elementaranalytische Daten von **3h—q**, **5** und **6b**

4-(.....cyanomethylen)- 3-n-propyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on	Summenformel Mol.-Masse	Elementaranalyse				
		Ber. Gef.	C	H	N	Cl
3h	Phenylamino- $C_{20}H_{18}N_4O$ 330.4		72.72	5.45	16.97	
3i	2'-Methyl-phenylamino- $C_{21}H_{20}N_4O$ 344.4		72.51 73.24	5.70 5.85	17.02 16.27	
3j	3'-Methyl-phenylamino- $C_{21}H_{20}N_4O$ 344.4		73.50	5.91	16.31	
3k	2',4'-Dimethyl-phenylamino- $C_{22}H_{22}N_4O$ 358.4		73.24 73.50	5.85 5.52	16.27 16.31	
3l	2'-Methoxy-phenylamino- $C_{21}H_{20}N_4O_2$ 360.4		73.74 73.13	6.14 6.26	15.64 15.40	
3m	4'-Methoxy-phenylamino- $C_{21}H_{20}N_4O_2$ 360.4		69.98 69.99	5.59 5.63	15.55 15.67	
3n	2'-Isopropyl-phenylamino- $C_{23}H_{24}N_4O$ 372.5		69.98 69.83	5.59 5.55	15.55 15.52	
3o	3'-Chlor-phenylamino- $C_{20}H_{17}N_4ClO$ 363.5		74.17 74.12	6.52 6.43	15.03 15.09	9.77
3p	3',5'-Dichlor-phenylamino- $C_{20}H_{16}N_4Cl_2O$ 399.3		65.85 66.04	4.70 4.41	15.36 15.36	9.52
3q	4'-Nitro-phenylamino- $C_{20}H_{17}N_5O_3$ 375.4		60.15 60.13	4.01 4.05	14.03 13.80	17.79
5	Azobenzol-amino- $C_{26}H_{22}N_6O$ 434.5		64.00 64.04	4.53 4.57	18.67 18.75	17.85
6b	Pyrid-3-yl-amino- $C_{19}H_{17}N_5O$ 331.4		71.87 71.76	5.10 5.17	19.34 19.45	21.13
			68.87 68.88	5.17 5.03	21.13 21.12	

Tabelle 9. Nomenklatur, Summenformel, Mol.-Masse und elementaranalytische Daten von **3r**—**v**

	Summenformel Mol.-Masse	Elementaranalyse				
		Ber. Gef.	C	H	N	Cl
3r	4-(3'-Chlor-phenylamino-cyano- methyl)-1,3-diphenyl-2- pyrazolin-5-on		69.26	3.79	14.05	8.88
			69.47	3.80	14.01	9.06
3-Amino-4-(.....cyanomethylen)- -1-phenyl-2-pyrazolin-5-on						
3s	-phenylamino-		67.32	4.32	23.09	
			67.16	4.57	22.44	
3t	-3'-methyl-phenylamino-		68.13	4.76	22.07	
			68.08	4.71	22.13	
3u	-2'-methoxy-phenylamino-		64.86	4.53	21.01	
			64.60	4.64	20.86	
3v	-4'-methoxy-phenylamino-		64.86	4.53	21.01	
			64.75	4.53	21.04	

Literatur

- [1] 79. Mitt.: *Junek H, Sarhan ET, Sterk H* (1988) *Monatsh Chem* 119: 717
- [2] *Fatiadi AJ* (1986) *Synthesis* 249; hier wird eine Zusammenfassung der TCE-Literatur von 1970—1984 gegeben
- [3] *Stamm H, Lamberty G* (1975) *Chem Ber* 108: 986
- [4] *Junek H, Aigner H* (1973) *Chem Ber* 106: 914
- [5] *Knorr L* (1887) *Liebigs Ann Chem* 238: 137
- [6] *De Ruieter J, Carter DA, Arledge WM, Sullivan PJ* (1987) *J Heterocyclic Chem* 24: 149
- [7] *Chatterjee S* (1967) *Science* 157: 314
- [8] *Junek H, Sterk H* (1968) *Tetrahedron Letters* 40: 4309
- [9] *Junek H, Zuschnig G, Thierichter R, Gfrerer G, Sterk H* (1982) *Monatsh Chem* 113: 1045
- [10] *Fatiadi AJ* (1978) *J Am Chem Soc* 100: 2586
- [11] *Junek H, Uray G, Zuschnig G* (1983) *Liebigs Ann Chem*: 154
- [12] *Fabian J, Junek H* (1985) *Dyes Pigments* 6: 251
- [13] *Reichardt C* (1979) *Solvent effects in organic chemistry*. Verlag Chemie, Weinheim
- [14] *Aigner H, Junek H, Sterk H* (1970) *Monatsh Chem* 101: 1145
- [15] *Junek H, Aigner H, Fischer-Colbrie H* (1972) *Monatsh Chem* 103: 639
- [16] *Fischer-Colbrie H, Aigner H, Junek H* (1975) *Monatsh Chem* 106: 743
- [17] *Junek H, Klade M* (1988) *Dyes and Pigments*, im Druck
- [18] *Wolfbeis OS* (1981) *Monatsh Chem* 112: 369
- [19] *Del Bene J, Jaffe HH* (1968) *J Chem Phys* 48: 1807
- [20] *Dewar MJS, Zoebisch EG, Healy EF, Stewart JJP* (1985) *J Am Chem Soc* 107: 3902
- [21] *Klopman G* (1967) *Chem Phys Letters* 1: 200