

Kurzmitteilungen

Arch. Pharm. (Weinheim) 316, 89–90 (1983)

Zum Reaktionsverlauf der Farbreaktion von Phenazon mit XanthydroI

On the Course of the Color Reaction of Phenazone with XanthhydroI

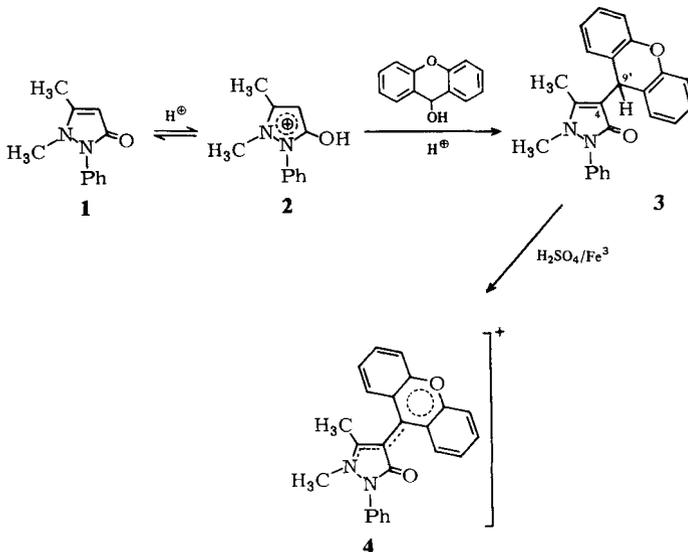
Ulf Pindur*) und Eyup Akgün

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

Eingegangen am 6. August 1982

Elektronenreiche Aromaten, Heteroaromaten und Phenazon bilden mit XanthydroI unter Säurekatalyse und oxidierenden Einflüssen rot bis violett gefärbte Produkte¹⁾. Wir untersuchten den bisher noch nicht gesicherten Reaktionsablauf dieser auch quantitativ auswertbaren Farbreaktion mit dem Heterocyclus Phenazon (1)

Die unter Protonenkatalyse durchgeführte Reaktion sollte zunächst über eine Aktivierung des Pyrazolinons 1 zu dem O-protonierten 6 π -aromatischen Pyrazolium-Kation 2 führen (hart-hart-Beziehung, Gewinn an Mesomerieenergie), das unter wasserfreien Bedingungen als Tetrafluoroborat oder Perchlorat isolierbar ist²⁾. 2 reagiert dann mit dem aus XanthydroI erzeugten Carbenium-Elektrophil im Sinne einer aromatischen elektrophilen Substitution zum Xanthydenyl-pyrazolinon 3 weiter.



Die isolierte Leukobase **3** zeigt für die C5-CH₃-Gruppe in den ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren eine signifikante Hochfeld-Verschiebung im Vergleich zu **1** ($\Delta\delta = 0,60$ ppm (¹H); $\Delta\delta = 2,4$ ppm (¹³C)), daher wird für **3** eine helicale (verdrillte) Vorzugskonformation um die C4-C9'-Bindung in Lösung angenommen. **3** läßt sich in Gegenwart von Luftsauerstoff, beschleunigt durch Fe³⁺-Ionen im schwefelsauren Milieu in das in Lösung violettrote asymmetrische Cyanin **4** oxidieren. Die längstwelligsten Maxima ($\lambda_{\max} = 505$ nm in methanol. Schwefelsäure) von Rohfarblösung und oxidiertem Leukobase **3** stimmen überein, folglich repräsentieren **3** und **4** die reaktionsaufklärenden Verbindungen.

Experimenteller Teil

Schmp.: nicht corr., Linströmgerät. – ¹H-NMR-Spektrum: Varian T-60-A; ¹³C-NMR-Spektrum: Varian XL 100. – *Elektronenspektrum*: Beckmann Spectrophotometer ACTA MVI. – *Elementaranalyse*: C,H,N-Autoanalyser der Fa. Hewlett Packard.

4-(Xanthen-9-yl)-1,2-dihydro-1,5-dimethyl-2-phenyl-3H-pyrazol-3-on (**3**)

1,88 g (10 mmol) Phenazon (**1**) werden mit 1,99 g (10 mmol) Xanthydrol in 20 ml Methanol gelöst und unter Rühren langsam mit 5–10 ml konz. Salzsäure versetzt. Nach 12 Std. wird unter Eiskühlung alkalisiert, das gefällte Rohprodukt mit Ether angerieben und der Rückstand aus Methanol/Petroläther kristallisiert. – Farblose Kristalle vom Schmp. 154°; Ausb. 0,8 g (22 %). ¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 1.73 (s, 3H, CH₃), 2.94 (s, 3H, NCH₃), 5.58 (s, 1H, C9'-H), 6.80–7.60 (m, 13H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 10.7 (s, C5-CH₃), 31.2 (s, C9'), 35.6 (s, NCH₃), Aromaten-C (s): 116.0, 122.9, 123.2, 123.5, 126.1, 127.7, 128.9, 129.4, 135.1, 150.9, 153.7; 165.5 (s, C=O). – C₂₄H₂₀N₂O₂ (368,4) Ber. C 78,2 H 5,47 N 7,6 Gef. C 77,9 H 5,41 N 7,6.

Oxidation von **3**

Zur Registrierung des Elektronenspektrums werden 10⁻⁴ mol **3** in einer Mischung aus konz. Schwefelsäure, Methanol und Wasser (4:3:3) in Gegenwart katalytischer Mengen von FeCl₃ oxidiert. – Violettrote Lösung, λ_{\max} bei 505 und 375 nm.

Literatur

- 1 N.P. Javorskij, *Aptechn. Delo* 5, 40 (1956); ref. *Pharm. Zentralhalle* 99, 498 (1960); Z.J. Vejdělek und B. Kakáč, *Farbreaktionen in der photometrischen Analyse organischer Verbindungen*, Ergänzungsband I, S. 626, VEB Gustav Fischer Verlag, Jena 1980.
- 2 E. Akgün, *Chem.-Ztg.* 1982, im Druck.

[KPh 246]