

α -Arylamino-cyanomethylen-pyrazolinone aus Azomethinfarbstoffen und Malonsäuredinitril

L. Hennig, G. Mann, C. Schellenberg und K. Franke

Leipzig Universität, Fachbereich Chemie

Eingegangen am 23. September 1992

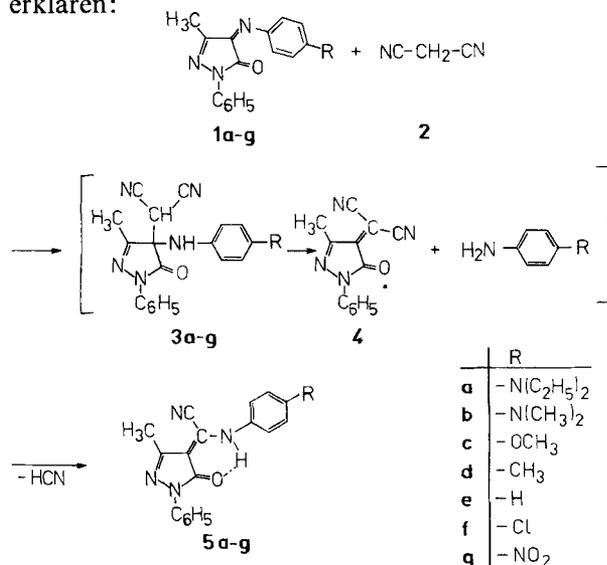
 α -Arylamino-cyanomethylene-pyrazolinones from Azomethine Dyes and Malonodinitrile

Abstract. The reaction of azomethine dyes (**1 a – g**) with malonodinitrile (**2**) gives dicyanomethylene-pyrazolin-5-one (**4**) which immediately reacts with the eliminated anilines by HCN-amine exchange giving the

deeply coloured arylamino-cyanomethylene-pyrazolinones (**5 a – g**). Structural investigations and a study of the absorption characteristic are described.

Bei der Reaktion von Azomethinen (Schiff'schen Basen) mit aciden Verbindungen werden in der ersten Stufe bevorzugt Additionsprodukte gebildet [1]. In manchen Fällen sind diese jedoch nicht stabil, und sie können Folgereaktionen zu einer Vielzahl anderer Produkte eingehen [2].

In der vorliegenden Arbeit untersuchten wir die Reaktion der Azomethinfarbstoffe **1 a – g** [3] mit Malonsäuredinitril (**2**) als CH-acider Verbindung und isolierten – statt der erwarteten farblosen Additionsprodukte **3 a – g** – die intensiv farbigen α -Arylamino-cyanomethylen-pyrazolinone **5 a – g**. Die Bildung von **5 a – g** läßt sich gemäß folgendem Reaktionsschema erklären:



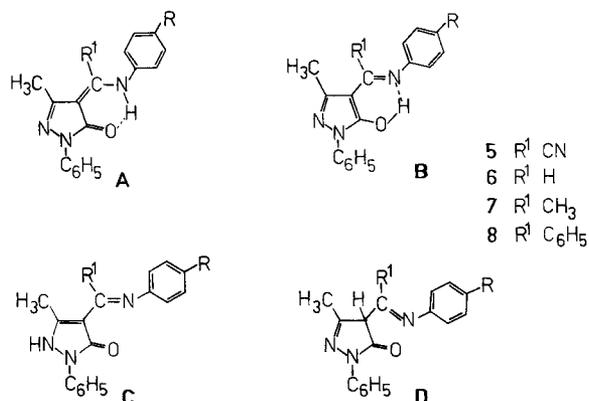
Zunächst findet die erwartete Addition von Malonsäuredinitril an die C=N-Doppelbindung der Farbstoffe statt, der sich aber sofort eine Eliminierung des para-substituierten Anilins anschließt. Dieses wiederum wird an das als Zwischenprodukt gebildete 4-Dicyanomethylen-pyrazolinon **4** addiert und schließlich HCN abgespalten.

Die Arylamino-cyanomethylen-pyrazolinone **5 c – g** wurden bereits von Junek et al. [4] und Metwally et al. [5] direkt aus dem 4-Dicyanomethylen-pyrazolinon **4** und Anilinderivaten hergestellt. Kürzlich wurde auch die analoge Reaktion von **4** mit Aminosäure-Derivaten beschrieben [6].

Die Arylamino-cyanomethylen-pyrazolinone **5** stehen in enger struktureller Beziehung zu den entsprechenden arylaminomethylen- **6** [7], arylaminoethylen- **7** und arylaminobenzyliden-substituierten Verbindungen **8** [8 – 10]. Von **5**, **6**, **7** und **8** gibt es jeweils die vier tautomeren Formen **A**, **B**, **C** und **D**, von denen aufgrund der exocyclischen bzw. in der Seitenkette vorhandenen Doppelbindung noch Z/E-Konfigurationsisomere und bei **A** und **B** auch Vorzugskonformere durch die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken möglich sind.

Die Verbindungen **6**, **7** und **8** liegen als Enaminoketone in der NH-Form **A** in Z-Konfiguration mit einer exocyclischen C=C-Doppelbindung und einer starken intramolekularen Wasserstoffbrücke vor [9, 11]. NMR-spektroskopische Untersuchungen an **5 a – g** lassen den Schluß zu, daß auf diese Verbindungen die gleichen Verhältnisse zutreffen.

Form **D** kann ausgeschlossen werden, da weder in



den ^1H - noch ^{13}C -NMR-Spektren Anzeichen für ein tertiäres C-Atom der 4-Position entsprechend der CH-Form zu finden sind. Im ^{15}N -NMR-Spektrum von **5e** liegt die chemische Verschiebung für das N(1)-Atom ($\delta = -187,4$ ppm) im Bereich sp^3 -hybridisierter Stickstoffatome, δ N(2) ($-79,23$ ppm) ist typisch für sp^2 -hybridisierten Stickstoff. Damit ist die NH-Form C ausgeschlossen. Dagegen spricht die chemische Verschiebung für das NH-Proton der Seitenkette im ^1H -NMR-Spektrum von **5a–g** ($\delta > 12$ ppm) für die Form **A** und die Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Ein zusätzlicher Beweis für die NH-Form **A** ist das Erscheinen eines Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von 89 Hz bei ^{15}N -Markierung des Seitenketten-N-Atoms. Die ^{13}C -NMR-Spektren zei-

gen, daß Donor- und Akzeptorsubstituenten, wie z. B. eine N,N-Dialkylamino- oder eine Nitrogruppe in der para-Position des Arylrestes, nur geringe Änderungen der chemischen Verschiebung im Pyrazolinonring bewirken. In Tabelle 1 sind die physikalischen und wichtigsten ^{13}C -NMR-Daten aufgeführt.

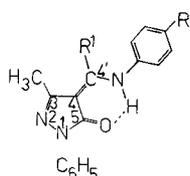
Die α -Arylamino-cyanomethylen-pyrazolinone **5a–g** besitzen im UV/VIS-Bereich zwei ausgeprägte Absorptionsmaxima mit einem Extinktionskoeffizienten $\lg \epsilon > 4,0$. Bei den dialkylaminosubstituierten Verbindungen **5a** und **5b** beobachtet man zusätzlich eine intensive Bande bei 326 bzw. 327 nm.

Quantenchemischen Rechnungen zufolge sollte eine Substitution im Phenylring der Anilino-Gruppe bei den Verbindungen des Typs **5** nur einen relativ geringen Einfluß auf die UV/VIS-Spektren ausüben, und für Substituenten, die die Donoreigenschaften dieser Gruppe erniedrigen (z. B. eine NO_2 -Gruppe), wird ein bathochromer Effekt erwartet [4].

Der von uns ermittelte Substituenteneinfluß bei **5a–g** ist in Tabelle 2 dargestellt.

Die Daten zeigen, daß die UV-Bande im Bereich von 250 nm tatsächlich nur unwesentlich durch Substituenteneffekte beeinflusst wird. Dagegen führt bei der Bande im sichtbaren Bereich die Substitution sowohl mit Donor- als auch Akzeptorgruppen, im Gegensatz zu den theoretischen Berechnungen [4], jeweils zu einer bathochromen Verschiebung, die im Falle der dialkylaminosubstituierten Verbindungen **5a** und **5b** be-

Tabelle 1 Physikalische Daten und ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von **5a–g** in CDCl_3 (δ in ppm)



Nr.	Summenformel (MG)	Ausbeute (% d. Th.)	Fp. ($^{\circ}\text{C}$) (Lit.)	^{13}C -NMR (CDCl_3)						
				CH_3	C-3	C-4	C-5	C-4'	CN	R
5a	$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}$ (373,44)	56	146 – 148	14,47	145,80	104,68	164,86	127,20	111,32	44,49 12,50
5b	$\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_5\text{O}$ (345,39)	61	167 – 169	14,45	145,85	105,03	164,92	127,68	111,25	40,32
5c	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (332,35)	55	145 – 147 (148 [5])	14,48	145,98	106,09	164,83	128,22	110,90	55,60
5d	$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}$ (316,35)	45	149 – 151 (151 [5])	14,50	146,01	106,48	164,78	127,76	110,90	21,10
5e	$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}$ (302,32)	43	154 – 156 (156 [5])	14,48	146,01	107,01	164,77	127,54	110,88	
5f	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClN}_4\text{O}$ (336,76)	41	169 – 172 (172 [5])	14,49	146,03	107,48	164,66	127,14	110,73	
5g	$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_5\text{O}_3$ (347,32)	66	192 – 195 (191 [5])	14,57	146,13	109,76	164,35	125,21	110,75	

sonders groß ist und ca. 100 nm beträgt. Die Ursachen dafür sehen wir in einer unterschiedlichen Wechselwirkung des freien Elektronenpaares am Enaminstickstoff mit dem Pyrazolinon- und dem Anilinteil.

Tabelle 2 Absorptionsdaten von **5 a – g** in n-Propanol

R	λ_{\max} (nm)	lg ϵ
-N(C ₂ H ₅) ₂	500	4,146
	327	4,145
	265	4,363
	353sh	4,348
-N(CH ₃) ₂	484	4,035
	326	4,038
	258	4,314
-OCH ₃	391	4,136
	248	4,290
-CH ₃	379	4,179
	252	4,270
-H	376	4,134
	252	4,238
-Cl	378	4,184
	253	4,295
-NO ₂	385	4,269
	248	4,214

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Heitzschmikroskop nach Boëtius; korrigiert – Dünnschichtchromatographie: Silufol; Laufmittel Toluol/Essigester 3 : 1 – Säulenchromatographie: Kieselgel 60 (70–230 mesh) von Merck; Laufmittel CHCl₃ – Elementaranalysen: CHN-O-Rapid (Heraeus) – ¹H-, ¹³C- und ¹⁵N-NMR: Bruker MSL 300; TMS bzw. für ¹⁵N-NMR Nitromethan als Standard; δ in ppm – UV/VIS: Specord (Carl Zeiss Jena) – MS (70 eV): VG 12–250 (Masslab)

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der α -Arylamino-cyanomethylen-pyrazolinone (**5 a – g**) durch Reaktion von **1 a – g** mit Malonsäuredinitril

Die Azomethinfarbstoffe **1 a – g** (0,001 mol) werden mit 66 mg (0,001 mol) Malonsäuredinitril (**2**) in 30 bis 50 ml Ethanol ca. 30 Minuten unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsverlauf dünnschichtchromatographisch verfolgt. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Produkt entweder direkt aus der Reaktionslösung aus oder wird durch Einengen erhalten. Die Rohprodukte werden durch Umkristallisation aus Ethanol oder säulenchromatographisch gereinigt.

4-(4'-Diethylamino-phenylamino-cyanomethylen)-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (**5 a**)

Ber. C 70,75 H 6,21 N 18,75; Gef. C 70,64 H 6,14 N 18,65 – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1,17 (t, 6 H, N(CH₂CH₃)₂); 2,48 (s, 3 H, CH₃); 3,38 (q, 4 H, N(CH₂CH₃)₂); 6,66 (d, 2 H), 7,12 ... 7,45 (m, 3 H), 7,25 (d, 2 H), 7,97 (dd, 2 H); 12,34 (s, 1 H breit, NH) – MS: m/z (%) = 373 (87) [M⁺], 358 (59) [M⁺-CH₃], 331 (21), 56 (100)

4-(4'-Dimethylamino-phenylamino-cyanomethylen)-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (**5 b**)

Ber. C 69,54 H 5,54 N 20,28; Gef. C 69,38 H 5,66 N 20,05 – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2,50 (s, 3 H, CH₃); 3,01 (s, 6 H, N(CH₃)₂); 6,72 (d, 2 H), 7,28 (d, 2 H), 7,16 ... 7,45 (m, 3 H), 7,96 (dd, 2 H); 12,33 (s, 1 H breit, NH) – MS: m/z (%) = 345 (78) [M⁺], 318 (29) [M⁺-HCN], 210 (13) [M⁺-NHR], 135 (79) [NHR], 87 (100)

Literatur

- [1] a) Houben-Weyl, Methoden der Präparativen Chemie, 4. Aufl., Bd. XI/1, Thieme Verlag Stuttgart, S. 333
b) Patai, S.: In: The Chemistry of the C=N Double Bond, Interscience Publishers, New York 1970, S. 263, 272
- [2] L. Hennig, M. Alva-Astudillo, G. Mann, Th. Kappe, Monatsh. Chem. **123** (1992) 571
- [3] a) W.G. Herkstroeter, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 330
b) T. Asano, T. Okada, W.G. Herkstroeter, J. Org. Chem. **54** (1989) 379
- [4] H. Junek, M. Klade, H. Sterk, W. Fabian, Monatsh. Chem. **119** (1988) 993
- [5] S.A.M. Metwally, G.M. El Naggar, M.I. Younis, T.I. El-Emary, M.H. Elnagdi, Liebigs Ann. Chem. **1989**, 1037
- [6] S.A.M. Metwally, M.F. Aly, M.A. Abd-Alla, F.M. Atta, M.E. Abd-El-Monam, Liebigs Ann. Chem. **1991**, 387
- [7] W. Freyer, J. Prakt. Chem. **319** (1977) 905
- [8] E. Mansberg, G. Shaw, J. Chem. Soc. **1953**, 3467
- [9] A. Maquestiau, Y. van Haverbeke, J.C. Vanovervelt, Bull. Soc. Chim. Belg. **84** (1975) 741
- [10] L. Hennig, G. Mann, Z. Chem. **28** (1988) 364
- [11] W. Freyer, J. Prakt. Chem. **320** (1978) 521

Korrespondenzanschrift

Dr. L. Hennig
Universität Leipzig, Fachbereich Chemie
Talstr. 35
O-7010 Leipzig, Bundesrepublik Deutschland