

Äthinierungsreaktionen, 24. Mitt.:¹

Äthinierung von 2-Alkyl-pyrazolanthronen

Von

Walter Ried und Steffen Piesch²

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt am Main

(Eingegangen am 18. Oktober 1965)

In 2-Stellung* aliphatisch substituierte Pyrazolanthrone sind — im Gegensatz zu aromatisch substituierten Pyrazolanthronen — leicht zu äthinieren.

Pyrazolanthrones with aliphatic substituents at position 2 readily undergo ethnylation in contrast to those with aromatic substituents.

Pyrazolanthron läßt sich in 2-Stellung* mit Alkylhalogeniden in Dimethylformamid (*DMF*) in Gegenwart von Kaliumcarbonat zu II—XII alkylieren³. Die eingeführten Substituenten erhöhen die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in flüssigem Ammoniak.

Verbindung X erhält man durch oxydative Kupplung⁴ von IX in Pyridin. XII entsteht gleichzeitig mit XI. Beide können an einer Aluminiumoxidsäule (Woelm, neutral) mit Chloroform getrennt werden. Die so erhaltenen Pyrazolanthron-Abkömmlinge sind in 6-Stellung zu den Äthinolen XIII—XVII äthinierbar⁵.

Einwirkung auch verdünnter Säuren auf die entstandenen Alkinole führt zu prächtig farbigen (grün bis purpur) Verbindungen, mit deren

* Die Stellungsbezeichnung folgt dem Ringindex (RRI 4453) wonach das Grundsystem der Pyrazolanthrone als Anthra [*I,9-cd*] pyrazol bezeichnet wird.

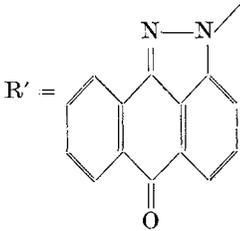
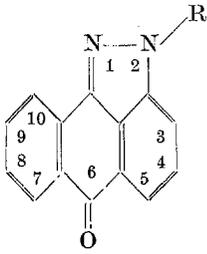
¹ 23. Mitt.: *W. Ried* und *St. Piesch*, Chem. Ber. **99**, 233 (1965).

² Teil der Dissertat. *St. Piesch*, Univ. Frankfurt/M., 1965.

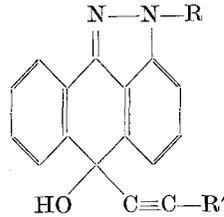
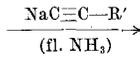
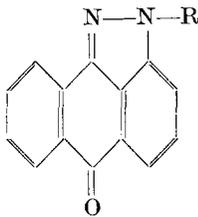
³ *Friedländer*, Fortschr. Theerfarb. **16** (1929), 1376, 1377; D.R. Pat. 454 760, 474 289 (I.G. Farbenindustrie AG.-Erf. *P. Nawiasky* und *A. Krause*).

⁴ *W. Ried*, Angew. Chem. **76**, 973 (1964), dort weitere Lit.

⁵ *W. Ried*, Angew. Chem. **76**, 933 (1964), dort weitere Lit.; *W. Ziegenbein*, Äthinierung und Alkinierung, Weinheim/B. 1963.



- I : R = H
 II : R = CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂
 IIa: R = CH₂-CH₂-NH(C₂H₅)₂+Cl⁻
 III : R = CH₂-CN
 IV : R = CH₂-CO₂H
 V : R = CH₂-CH₂-CN
 VI : R = CH₂-CH₂-CO₂H
 VII : R = n-C₄H₉
 VIII : R = CH₂-CH=CH₂
 IX : R = CH₂-C≡CH
 X : R = CH₂-C≡C-C≡C-R'
 XI : R = CH₂-C≡C-CH₂Cl
 XII : R = CH₂-C≡C-CH₂R'



- XIII : R = CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂, R' = H
 XIV : R = CH₂-CH₂-N(C₂H₅)₂, R' = CH₂·N(CH₃)₂
 XV : R = CH₂-CH=CH₂, R' = H
 XVI : R = n-C₄H₉, R' = H
 XVII : R = CH₂-CH₂-CN, R' = H

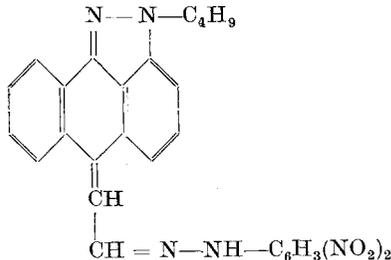
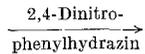
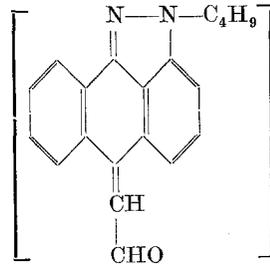
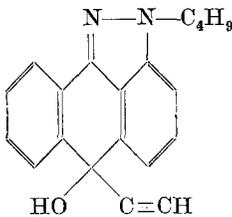


Tabelle I. 2-alkylsubstituierte Pyrazolanthrone

Verb.	Eigenschaften (umkrist. aus...)	Ausb. % d. Th. (Schmp., °C)	Summen- formel	Analysen			
				C	H	N	
II	gelbe Nadelchen (Cyclohexan)	80 (58—61)	$C_{20}H_{12}N_3O$	75,21 75,21	6,63 6,47	13,16 13,13	Ber. Gef.
II a	gelbe Spicße (Äthanol)	90 (aus II) (268)	$C_{20}H_{22}ClN_3O$			11,83 11,59	Ber. Gef.
III	gelbbraune Blättchen (Dioxan)	75 (238)	$C_{16}H_9N_3O$			16,21 16,01	Ber. Gef.
IV	gelbe Nadeln (Aceton)	90 (aus III) (275 — 278, Zers.)	$C_{16}H_{10}N_2O_3$	O	17,38 17,60	10,14 9,80	Ber. Gef.
V	gelbbraune Blättchen (CH_2Cl_2)	78 (200—201)	$C_{17}H_{11}N_3O$			15,38 15,40	Ber. Gef.
VI	gelbe Nadeln (Aceton)	80 (aus V) (225)	$C_{17}H_{12}N_2O_3$	69,85 69,90	4,14 4,02	9,59 9,60	Ber. Gef.
VII	gelbe Blättchen (2-Propanol)	90 (150)	$C_{18}H_{16}N_2O$	78,23 78,07	5,84 5,80	10,14 10,10	Ber. Gef.
VIII	gelbbraune Blättchen (2-Propanol)	70 (143)	$C_{17}H_{12}N_2O$	78,75 77,80	4,28 4,60	10,81 10,39	Ber. Gef.
IX	gelbbraune Blättchen ($CHCl_3$); gibt gelbes, expl. Ag-Salz	70 (200—202)	$C_{17}H_{10}N_2O$			10,85 11,20	Ber. Gef.
X	gelbes Kristallpulver (Dioxan)	60 (174—179, Zers.)	$C_{34}H_{18}N_4O_2$			10,86 11,10	Ber. Gef.
XI	gelbe Nadelchen (CH_2Cl_2)	40, roh (166—169)	$C_{13}H_{11}ClN_2O$	70,25 70,52	3,60 3,78	9,10 8,85	Ber. Gef.
XII	rote Blättchen ($CHCl_3$)	30, roh (223)	$C_{32}H_{18}N_4O_2$			11,42 10,64	Ber. Gef.

Tabelle 2. Dargestellte Alkinole XIII—XVII und 2-Butyl-pyrazolanthronyliden-(6)-acetaldehyd-2,4-dinitrophenylhydrazon (XVIII)

Verb.	Eigenschaften (umkrist. aus...)	Ausb. % d. Th. (Schmp., °C)	Summen- formel	C	H	N	Analysen
XIII	gelbe Nadeln (Methanol/Wasser)	75 (106—108)	$C_{22}H_{22}N_3O$	76,49 76,01	6,71 6,30	12,17 11,59	Ber. Gef.
XIV	gelbes Kristallpulver (Methanol/Wasser)	70 (95—98)	$C_{25}H_{30}N_4O$	74,59 73,60	7,51 7,60	13,92 14,12	Ber. Gef.
XV	gelbe Nadeln (Aceton)	72 (113—115)	$C_{19}H_{14}N_2O$	79,70 79,60	4,93 4,92	9,79 9,47	Ber. Gef.
XVI	gelbe Blättchen (Methanol/Wasser)	80 (140—141)	$C_{20}H_{18}N_2O$	79,44 79,25	6,00 6,10	9,27 9,31	Ber. Gef.
XVII	gelbes Kristallpulver (Dioxan/Wasser)	60 (289°, subl.)	$C_{19}H_{13}N_3O$	76,24 75,65	4,38 3,31	14,04 12,71	Ber. Gef.
XVIII	violettrote derbe Nadeln (Dioxan/ Methanol)	80 (191—192)	$C_{26}H_{22}N_6O_4$			17,42 17,22	Ber. Gef.

Konstitutionsaufklärung wir noch beschäftigt sind. Ihre Bildung ist als eine Folgereaktion der *Meyer—Schuster-Umlagerungsprodukte* anzusehen. XVI (6-Hydroxy-2-*n*-butyl-6-äthynyl-2,6-dihydro-anthra[1,9-*c* *d*]-pyrazol) kann mit 70proz. Phosphorsäure in Gegenwart von 2,4-Dinitrophenylhydrazin in das 2,4-Dinitro-phenylhydrazon XVIII des durch Protonen-katalysierte Umlagerung entstandenen ungesättigten Aldehyds übergeführt werden^{1, 6}.

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung unserer Arbeiten, den Farbwerken Cassella AG für die Überlassung wertvoller Chemikalien.

Experimenteller Teil

Darstellung der in Tab. 1 aufgeführten Pyrazolanthrone

55 g (0,25 Mol) Pyrazolanthron (I) werden in 500 ml *DMF* unter gutem Rühren suspendiert, 35 g (0,25 Mol) K_2CO_3 eingetragen und 0,35 Mol des betreffenden Alkylhalogenids in 50 ml *DMF* innerhalb 15 Min. bei 100° zuge tropft. Unter gutem Rühren hält man 6 Stdn. bei 100°, gießt dann in 2½ l Wasser, saugt am anderen Morgen ab und kristallisiert um.

Darstellung der in Tab. 2 aufgeführten Alkinole

25 mMol eines in 2-Stellung substituierten Pyrazolanthrone werden in üblicher Weise⁵ in flüss. NH_3 äthiniert*. Die Aufarbeitung der Ansätze nach Neutralisieren mit NH_4Cl erfolgt so, daß man das NH_3 bis auf 10 ml verdampfen läßt, zum Ansatz schnell 200 ml Wasser unter gutem Rühren gibt und alsbald absaugt. Umkristallisiert wird aus einem mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, dem pro 100 ml 2,5 ml konz. NH_3 zugesetzt wurden. Äthinierungsdauer 12—24 Stdn.

Verb. XVIII: 0,3 g XVI (1 mMol) werden in 10 ml Methanol gelöst und mit 1 ml einer Lösung von 5,0 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ml 70proz. Phosphorsäure versetzt. Nach 2 Stdn. Stehen bei 30—40° saugt man die entstandenen violettroten Kristalle ab und kristallisiert aus Dioxan/Methanol um (Tab. 2).

* Als Lösungsmittel für die Pyrazolanthrone hat sich auch N-Methylpyrrolidon-(2) bewährt.

⁶ *W. S. MacGregor, J. amer. chem. Soc.* **70**, 3953 (1948).