

Wolfram Hänsel

Zur Darstellung und Struktur von Pyrazolon-Azomethinfarbstoffen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Freiburg
(Eingegangen am 30. Dezember 1975)

Die Darstellung von Azomethin-Farbstoffen **1** aus Pyrazolin-5-onen und *N,N*-Dimethyl-*p*-nitrosoanilin wird beschrieben. Durch Verwendung von 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan anstelle von Natriumcarbonat als Katalysator ist eine deutliche Ausbeutesteigerung an **1** möglich. Mittels ¹H-NMR- und IR-Spektroskopie wird die Konfiguration der Azomethine ermittelt. Ist C-3 unsubstituiert, wird die *E*-Konfiguration bevorzugt, trägt C-3 einen Methyl- oder Phenylsubstituenten, so liegt die *Z*-Konfiguration vor. Dies ist auf sterische Gründe zurückzuführen.

Preparation and Structure of Pyrazolone Azomethine Dyes

The preparation of azomethine dyes **1** from pyrazolin-5-ones and *N,N*-dimethyl-*p*-nitrosoaniline is described. The yield of **1** is significantly increased by the use of 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane instead of sodium carbonate as catalyst. The configurations of the azomethines can be determined from the ¹H-n.m.r. and i.r. spectra. When the 3-substituent is hydrogen, the *E*-configuration is preferred, when it is a methyl or a phenyl group, the *Z*-configuration predominates for steric reasons.

Substituierte Pyrazolin-4,5-dione, welche zur Synthese von Rubazonsäuren benötigt wurden¹⁾, sind am besten durch saure Hydrolyse entsprechender Azomethine **1** zu erhalten. Zur Darstellung von **1** sind geeignet: Kondensation von Pyrazolin-4,5-dion mit der Phenylendiamin-Komponente^{2,3)}, oxidative Kupplung von Pyrazolin-5-onen mit Phenylendiaminen²⁻⁴⁾ sowie Kondensation von Pyrazolin-5-onen mit *N,N*-Dimethyl-*p*-nitrosoanilin⁵⁻¹⁰⁾. Die Kupplung insbesondere unter Verwendung von Silberchlorid als schonendem Oxidationsmittel ist sehr ausführlich untersucht worden, weil dieser Prozeß zur Erzeugung der Magenta-Farbkomponenten in der Fotogra-

1 W. Hänsel, Veröffentlichung in Vorbereitung.

2 W. G. Herkstroeter, J. Am. Chem. Soc. 95, 8686 (1973).

3 D. P. Maier, G. P. Hupp und T. H. Regan, Org. Mass Spectrom. 2, 1289 (1969).

4 G. H. Brown, B. Graham, P. W. Vittum und A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc. 73, 919 (1951).

5 F. Sachs und H. Barschall, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 35, 1437 (1902).

6 F. Sachs und P. Becherescu, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 36, 1132 (1903).

7 P. Gröbner, Monatsh. Chem. 104, 1678 (1973).

8 Eastman Kodak Co (Erf. A. Loria) D. B. P. 1181057 (5. Nov. 1964) [C. A. 62, 2865e (1965)].

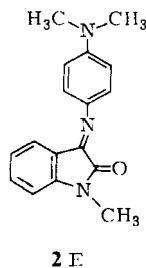
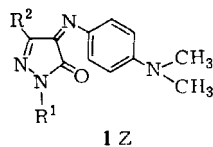
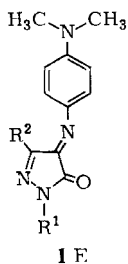
9 J. Elguero, R. Jaquier und G. Tarrago, Bull. Soc. Chim. Fr. 1966, 2990.

10 B. K. Sabata, B. K. Patnaik und M. K. Rout, J. Indian. Chem. Soc. 38, 679 (1961) [C. A. 56, 8883e (1962)].

11 R. H. Wiley und P. Wiley, Pyrazolones, Pyrazolidones and Derivatives; Interscience Publ., New York 1964.

die Bedeutung erlangt hat¹¹⁾. In präparativem Maßstab werden jedoch bei diesem Verfahren große Silbermengen benötigt. Deshalb wurde versucht, die von Sachs^{5,6)} zur Darstellung von **1b** und **1e** angegebene und neuerdings auf **1i** übertragene⁷⁾ Kondensation mit N,N-Dimethyl-p-nitrosoanilin durch Modifizierung zu verbessern. Bislang diente Natriumcarbonat als basischer Katalysator. Die Ausbeuten sind dabei, wie eigene Versuche bei **1b** zeigten, sehr schwankend und meist gering (vgl. ^{8,12,13)}).

Die Azomethine **1a–i** wurden durch Erhitzen der entsprechenden Pyrazolin-5-one und N,N-Dimethyl-p-nitrosoanilin in absolutem Äthanol erhalten. Durch Verwendung von Piperidin oder besser 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octan als basischem Katalysator verläuft die Reaktion in den meisten Fällen so glatt, daß **1** in guter Ausbeute analysenrein direkt aus der Reaktionsmischung erhalten werden kann. Keine Verbesserung wird durch diese Variante bei **1i** erzielt. Bei **1a** wird nur ein zähes Harz erhalten (vgl. ¹³⁾), aus welchem **1a** nach PSC in geringer Ausbeute anfällt. In guter Ausbeute ist **1a** durch oxidative Kupplung^{4,14)} mit Silberchlorid zugänglich. Kondensation von 1-Methyloxindol mit N,N-Dimethyl-p-nitrosoanilin nach obengenannter Methode ergibt bei vorsichtiger Reaktionsführung das Azomethin **2**, wobei jedoch stets, besonders bei längerer Reaktionsdauer, die Bildung von 1,1'-Dimethyl-isoindigo als Nebenprodukt beobachtet wird (vgl. ¹⁵⁾). **2** wird besser durch Reaktion von 1-Methylisatin mit p-Amino-N,N-dimethylanilin in basischem Medium erhalten (vgl. ¹⁶⁾).



	R ¹	R ²		R ¹	R ²
1a	C ₆ H ₅	H	1e	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅
1b	C ₆ H ₅	CH ₃	1f	C ₆ H ₅	4-OCH ₃ -C ₆ H ₄
1c	4-CH ₃ -C ₆ H ₄	CH ₃	1g	C ₆ H ₅	4-NO ₂ -C ₆ H ₄
1d	4-NO ₂ -C ₆ H ₄	CH ₃	1h	CH ₃	C ₆ H ₅
			1i	CH ₃	CH ₃

12 C. Dittli, J. Elguero und R. Jaquier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1971, 1038.

13 H. Ohle und G. A. Melkonian, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 74, 398 (1941).

14 P. W. Vittum und G. H. Brown, J. Am. Chem. Soc. 68, 2235 (1946).

15 P. Bruni und G. Guerra, Ann. Chim. (Rome) 57, 1187 (1967). [C. A. 68, 21774z (1968)].

16 H. J. Kallmayer, Arch. Pharm. (Weinheim) 308, 742 (1975).

Stereochemie der Azomethine

Die Azomethine **1** können in der E- oder Z-Form vorliegen (vgl. ^{17,18}). Dabei bestimmen sterische Wechselwirkungen mit dem Substituenten R² an C-3, welches Isomer überwiegt. Zur Unterscheidung zwischen E- und Z-Form von **1** ist die ¹H-NMR-Spektroskopie dadurch geeignet, daß in der Z-Form durch die magnetische Anisotropie der Carbonylgruppe die Signale von H-2',6' des Phenylendiaminteils eine deutliche Tieffeldverschiebung gegenüber entsprechenden Signalen in der E-Form erfahren ^{17,18}. Wie aus den Spektren von **1a-d** und **1i** hervorgeht, liegt **1a** in CDCl₃ überwiegend in der E-Form vor, während für **1b-d** und **1i** ausschließlich die Z-Form gefunden wird. Dies ist den Spektren von **1c** und **1i** besonders gut zu entnehmen, da der Aromatenbereich sehr übersichtlich ist. Als weiteres diagnostisches Hilfsmittel kann das Singulett der Protonen der Dimethylaminogruppe herangezogen werden. Nur bei **1a**, welches als Isomerengemisch vorliegt, werden zwei Signale für diese Gruppe beobachtet. Der Anteil des E- Isomers läßt sich zu 70 % in Chloroform ermitteln. In Tetrachlorkohlenstoff verschiebt sich das Gleichgewicht von **1a** zugunsten des Z-Isomers, welches in diesem Lösungsmittel mit 65 % deutlich überwiegt (vgl. unten).

Ebenfalls vollständig in der Z-Form liegen die 3-phenylsubstituierten Farbstoffe **1e-h** vor. Die paramagnetische Verschiebung der Signale von H-2',6' entspricht der in den methylsubstituierten Verbindungen gefundenen. Koplanare Stellung des 3-Phenylrestes mit dem Pyrazolonring ist zu erwarten. Bestätigt wird dies durch die paramagnetische Verschiebung der Signale der o-ständigen Protonen des 3-Arylsubstituenten, bezogen auf die entsprechenden C-4-unsubstituierten Pyrazolone. In **1f-h** wird – wie auch in Relation zu den entsprechend substituierten Oximen¹⁹ – eine

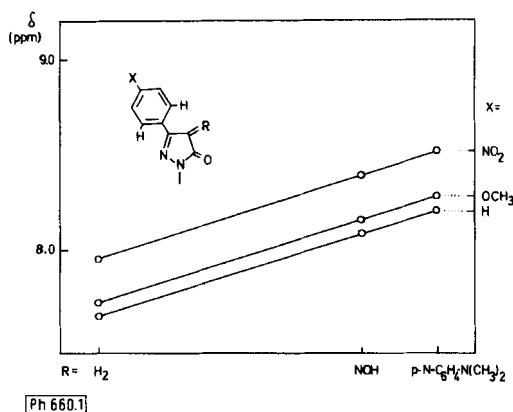


Abb. 1: Chemische Verschiebung der o-Arylprotonen in Abhängigkeit vom Verbindungstyp

17 P. J. S. Pauwels, J. Am. Chem. Soc. 89, 580 (1967).

18 E. B. Knott und P. J. S. Pauwels, J. Org. Chem. 33, 2120 (1968).

19 W. Hänsel, Arch. Pharm. (Weinheim), 309, 900 (1976).

gleichförmige Beeinflussung dieser Signale gefunden (vgl. Abb. 1), welche auf die magnetische Anisotropie der exocyclischen C=N-Bindung zurückgeführt werden kann.

Tab. 1: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Azomethine 1a–i

	R ¹	R ²	H-2',6'	H-3',5'	N-CH ₃
1a ^{a)}	8.00 dd (H-2,6) 7.40 m (H-3,4,5)	7.74 s E b) Z	7.47 d E 8.28 d Z	6.67 d E b) Z	3.03 s E 3.08 s Z
1b	7.99 dd (H-2,6) 7.40 m (H-3,4,5)	2.30 s	8.30 d	6.72 d	3.13 s
1c ^{a)}	7.89 d (H-2,6) 7.21 d (H-3,5) 2.35 s (4-CH ₃)	2.28 s	8.31 d	6.69 d	3.07 s
1d	8.30 s (H-2,3,5,6)	2.33 s	8.33 d	6.77 d	3.20 s
1e	8.10 dd (H-2,6) 7.40 m (H-3,4,5)	8.22 m (H-2,6) 7.40 m (H-3,4,5)	8.28 d	6.72 d	3.13 s
1f ^{a)}	8.10 dd (H-2,6) 7.40 m (H-3,4,5)	8.27 d (H-2,6) 7.00 d (H-3,5) 3.88 s (4-OCH ₃)	8.27 d	6.73 d	3.14 s
1g ^{a)}	8.05 dd (H-2,6) 7.40 m (H-3,4,5)	8.51 d (H-2,6) 8.27 d (H-3,5)	8.32 d	6.72 d	3.15 s
1h	3.50 s	8.20 dd (H-2,6) 7.45 m (H-3,4,5)	8.30 d	6.72 d	3.14 s
1i	3.37 s	2.19 s	8.30 d	6.70 d	3.14 s

a) Zuordnung durch Spinentkopplung gesichert; b) Signal verdeckt.

Tab. 2: $^1\text{H-NMR}$ -Daten des Azomethins 2 in Abhängigkeit vom Lösungsmittel

		CCl ₄	C ₆ D ₆	CDCl ₃	[D ₆] DMSO
N-CH ₃	E	3.25 s	2.69 s	3.30 s	3.23 s
	Z	3.22 s	2.65 s	3.22 s	3.18 s
H-2',6'	E	a)	7.16 d	7.18 d	7.09 d
	Z	7.70 d	8.21 d	7.62 d	7.63 d
H-3',5'	E	a)	6.51 d	6.75 d	6.81 d
	Z	6.64 d	6.54 d	a)	a)
N'-CH ₃	E	3.02 s	2.51 s	3.03 s	3.00 s
	Z	3.06 s	2.46 s	—	3.03 s

a) Signal verdeckt

Im Azomethin 2 ist die bevorzugte Konfiguration weniger leicht zu ermitteln. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 2 sind weder in CDCl_3 , noch in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$, noch in CCl_4 Signale zu beobachten, welche in der paramagnetischen Verschiebung den Signalen der Protonen an C-2' und C-6' der Z-konfigurierten Azomethine 1 entsprechen (vgl. Tab. 2). Dennoch läßt sich zeigen, daß in beiden Lösungsmitteln ein Gleichgewicht zwischen E- und Z-Form vorliegt, wobei in CDCl_3 das E-Isomer (85 %), in CCl_4 das Z-Isomer (65 %) überwiegt: Im Spektrum von 2 in CDCl_3 können die Signale der Ringprotonen des Phenylendiaminteils durch Doppelresonanz sicher zugeordnet werden. Während die Lage des Signals der Protonen an C-3', C-5' gut mit entsprechenden Signalen in den Pyrazolonazomethinen 1 übereinstimmt, fällt insbesondere die relativ geringe paramagnetische Verschiebung der Signale von H-2', 6' des Z-Isomers von 2 auf. Daß diese intensitätsarmen Signale tatsächlich dem Z-Isomer zugeordnet werden können, zeigt deren Anwachsen beim Übergang zu CCl_4 als Lösungsmittel (vgl. IR-Spektren).

Allein in C_6D_6 , in welchem ebenfalls das Z-Isomer überwiegt ($\sim 55\%$), entspricht die Verschiebung der Signale von H-2', 6' etwa denen in den Z-konfigurierten Azomethinen 1b-i. Die Zuordnung der Phenylendiamin-Ringprotonen wurde auch in diesem Lösungsmittel durch Doppelresonanz gesichert. Beachtlich ist ferner der Lösungsmiteleinfluß auf die Signale der Protonen der 1-Methyl- und der 4'-Dimethylaminogruppe.

Die Zuordnung zur E- oder Z-Konfiguration in den Azomethinen 1 und 2 kann auch durch Analyse der Carbonylfrequenzen in den IR-Spektren erfolgen. In den Z-konfigurierten Farbstoffen erzeugt der kurze Abstand²⁰⁾ zwischen Carbonylsauerstoff und H-2', 6' im Phenylendiaminteil eine Wechselwirkung, die, ähnlich einer Wasserstoffbrückenbindung, eine Verschiebung der Carbonylbande zu kleineren Wellenzahlen hervorruft. Diese Wechselwirkung, welche auch an Arylidenpyrazolonon gefunden wurde (vgl. ^{21,22)}), ist in der Tat als Wasserstoffbrücke bezeichnet worden^{20,22)}.

In den IR-Spektren aller Pyrazolon-Azomethine 1b-i, welche aufgrund der NMR-Spektren in der Z-Konfiguration vorliegen, werden oberhalb von 1600 cm^{-1} zwei Banden beobachtet, von denen die niederfrequente ($1615\text{--}1620\text{ cm}^{-1}$) einer Aromatenschwingung, die meist stark verbreiterte höherfrequente der Carbonylresonanz zuzuordnen ist (vgl. Tab. 3). Diese Bande liegt stets im Bereich um 1675 cm^{-1} und wird durch Änderung des Lösungsmittels nur mäßig in ihrer Lage beeinflusst. Im Gegensatz dazu wird die Carbonylbande des an C-3 unsubstituierten Pyrazolinon-Farbstoffes 1a sowie des Indolinon-Azomethins 2 in CHCl_3 nicht nur bei merklich höherer Frequenz gefunden (vgl. Tab. 3), sondern zeigt auch eine deutliche Abhängigkeit von der Art des Lösungsmittels. Wie entsprechend den NMR-spektroskopischen Ergebnissen zu erwarten, werden in CCl_4 zwei Banden beobachtet, von denen die kürzerwellige dem E-Isomer, die längerwellige dem Z-Isomer zuzuordnen ist. Während in Chloroformlösung infolge der Bandenverbreiterung der kleinere Z-Anteil in 1a und 2 nicht erkannt wird, zeigen die Spektren in CCl_4 deutlich das Auftreten beider Isomere nebeneinander. Die stärkere Beeinflussung der Carbonylfrequenz in den E-Isomeren durch CHCl_3 steht in guter Übereinstimmung mit der Annahme einer wasserstoffbrückenähnlichen Wechselwirkung im Z-Isomer. Im E-konfigurierten Azomethin ist die Assoziation von CHCl_3 an die freie Carbonylgruppe leicht möglich. Die Stabilisierung der E-Form in diesem Lösungsmittel wird damit verständlich.

20 D. L. Smith und E. K. Barret, *Acta Cryst.* B 27, 2043 (1971).

21 G. Desimoni, A. Gamba, P. P. Righetti und G. Tacconi, *Gazz. Chim. Ital.* 102, 491 (1972).

22 B. Bovio und S. Locchi, *Cryst. Struct. Commun.* 1, 253 (1972).

Die IR-Spektren zeigen, daß im kristallinen Zustand stets das Isomer vorliegt, welches auch in Chloroformlösung überwiegt. Bemerkenswert ist, daß 2 ähnlich leicht wie 1a zur Bildung der E-Form befähigt ist; ein Befund, welcher nach Modellbetrachtungen nicht zu erwarten ist.

Tab. 3: Carbonylfrequenzen der Azomethine 1 und 2 (cm^{-1})

	KBr	CHCl_3	CCl_4
1a	1690	1698	1719/1681
1b	1665	1673	1680
1c	1667	1669	1678
1d	1672	1677	1686
1e	1676	1675	1683
1f	1674	1674	1683
1g	1674	1676	1686
1h	1658	1667	1676
1i	1664	1667	1676
2	1717	1720	1737/1706

Beschreibung der Versuche

Schmp.: Kofler-Heiztischmikroskop (nicht kor.).

IR-Spektren: Perkin-Elmer 125. $^1\text{H-NMR-Spektren}$: Varian T-60 (wenn nichts anderes angegeben in CDCl_3 ; TMS als innerer Standard).

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 1b-i: 30 mmol des betreffenden Pyrazolons und 0.3 g Katalysator (vgl. Tab. 4) werden entsprechend der Löslichkeit des Pyrazolons in 30 ml, sonst jedoch höchstens in der zur Lösung gerade notwendigen Menge Äthanol zum Sieden erhitzt und mit 30 mmol N,N-Dimethyl-p-nitrosoanilin in 30 ml Äthanol versetzt. Unter Rühren wird noch 30 min am Sieden gehalten. Nach eintägigem Stehenlassen (bei 1c und 1i bei -20°) zur Vervollständigung der Kristallabscheidung wird scharf abgesaugt und mehrfach mit eiskaltem Äthanol sorgfältig gewaschen. Für 1a ergibt dieses Verfahren eine harzige Fällung, aus der sich durch PSC (Merck 5717, Kieselgel 60; Benzol/Äther 10 + 2) nur wenig reines 1a gewinnen läßt.

3-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-1-methylindolin-2-on (2)

a) 1.61 g (10 mmol) 1-Methylisatin, 2.09 g (10 mmol) N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid und 1.68 g (15 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan werden in 200 ml Äthanol gelöst. Nach eintäg. Stehenlassen filtriert man ab, gießt das Filtrat in 700 ml Wasser und saugt die sich abscheidenden rostroten Nadeln von 2 nach 30 min ab. Ausb. 2.05 g (74 %) vom Schmp. 170° (Lit. ¹⁵⁾ 171°).

b) Entsprechend der für 1b-i genannten Vorschrift. Nach dem Aufkochen der Mischung aus 4.42 g (30 mmol) 1-Methyl-indolin-2-on, 4.51 g (30 mmol) N,N-Dimethyl-p-nitrosoanilin und 0.3 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in insgesamt 60 ml Äthanol wird rasch abgekühlt und nach einigen Std. Stehenlassen bei -20° abgesaugt. Ausb. 72 %, jedoch mit 1,1'-Dimethyl-isoindigo¹⁵⁾ verunreinigt.

Tab. 4: Dargestellte Azomethine 1

		% Ausb.	Schmp. (Lit.-Schmp. °)
1a	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-1-phenyl-pyrazolin-5-on	11 ^{b)}	174
1b	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on	39 ^{a)} 73 ^{b)}	187 (187 ⁵⁾)
1c	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-3-methyl-1-p-tolyl-pyrazolin-5-on	25 ^{b)}	191
1d	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-3-methyl-1-(4-nitrophenyl)-pyrazolin-5-on	64 ^{a)}	260
1e	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-1,3-diphenyl-pyrazolin-5-on	68 ^{a)} 77 ^{b)}	218 (219 ⁶⁾)
1f	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-3-(4-methoxyphenyl)-1-phenyl-pyrazolin-5-on	58 ^{b)}	196
1g	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-3-(4-nitrophenyl)-1-phenyl-pyrazolin-5-on	71 ^{a)}	218
1h	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-1-methyl-3-phenyl-pyrazolin-5-on	62 ^{b)}	138
1i	4-[4-(Dimethylamino)phenylimino]-1,3-dimethyl-pyrazolin-5-on	19 ^{a)} 25 ^{b)}	174 (172 ⁷⁾)

Katalysator: a) Piperidin; b) 1,4-Diaza-bicyclo-[2.2.2]-octan.

Tab. 5: Analytische Daten zu Tab. 4

	Summenformel (Mol.-Masse)	Ber.: Gef.: C	H	N
1a	C ₁₇ H ₁₆ N ₄ O (292.3)	69.85 69.59	5.52 5.49	19.15 19.23
1c	C ₁₉ H ₂₀ N ₄ O (320.4)	71.23 71.49	6.29 6.32	17.49 17.60
1d	C ₁₈ H ₁₇ N ₅ O ₃ (351.4)	61.53 61.72	4.88 4.90	19.93 19.96
1f	C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂ (398.5)	72.34 72.57	5.57 5.64	14.06 13.89
1g	C ₂₃ H ₁₉ N ₅ O ₃ (413.4)	66.82 66.57	4.63 4.53	16.94 17.10
1h	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ O (306.4)	70.57 70.72	5.92 5.88	18.29 18.44

1a: Aus 2.00 g (12.5 mmol) 1-Phenylpyrazolin-5-on und 2.93 g (14 mmol) N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin-dihydrochlorid entsprechend dem von Vittum et al.¹⁴⁾ angegebenen Verfahren. Die erhaltene Essigesterlösung wird i. Vak. zur Trockne eingeeengt, der Rückstand in wenig warmem Äthanol aufgenommen und zur Kristallisation mehrere Tage bei -20° aufbewahrt. 2.72 g (75 %) grünlich schimmernde Kriställchen vom Schmp. 175°.

C₁₇H₁₆N₄O (292.3) Ber.: C 69.85 H 5.52 N 19.15; Gef.: C 69.59 H 5.49 N 19.23.

Anschrift: Dr. W. Hänsel, 78 Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9

[Ph 660]

Wolfram Hänsel

Zum Problem der E/Z-Isomerie bei substituierten 4-Hydroxyimino-pyrazolin-5-onen

Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Freiburg
(Eingegangen am 30. Dezember 1975).

4-Hydroxyimino-2-pyrazolin-5-one werden nach bekannten Verfahren als E-Form, Z-Form oder Gemisch beider Formen erhalten. Durch Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff oder durch Tempern gelingt es in einigen Fällen, ein Isomer anzureichern. Die Zuordnung zur E- oder Z-Form erfolgt durch ¹H-NMR- sowie IR-Spektroskopie. Das Überwiegen eines Stereoisomers kann auf sterische Effekte zurückgeführt werden. Bei entsprechender Substitution wird zur Verminderung sterischer Spannung das Z-Isomer mit intramolekularer Wasserstoffbrücke gebildet. Als Vergleich wird 1-Methylisatinoxim einbezogen.

E/Z-Isomerism of Substituted 4-Oximinopyrazolin-5-ones

4-Oximinopyrazolin-5-ones are obtained in the *E*- or *Z*-form or as a mixture of both. In a few cases one isomer can be enriched by recrystallisation from carbon tetrachloride or by prolonged heating. The *E*- and *Z*-configurations are assigned by ¹H-nmr and ir spectroscopy. The *E*-form predominates when steric repulsions between the 3-substituent and the OH-group are absent. In other cases steric repulsions are reduced by formation of the *Z*-form with an intramolecular hydrogen bond. 1-Methylisatin oxime is discussed for comparison.

Im Rahmen von Synthesen von Rubazonsäuren¹⁾ wurden substituierte 4-Aminopyrazolin-5-one benötigt, deren stabile Vorstufen die entsprechenden 4-Oximino-pyrazolin-5-one **1** sind. Die Darstellung von **1a-i** erfolgt am besten durch Nitrosierung in 4-Stellung unsubstituierter Pyrazolin-5-one, wobei sofort Umlagerung der primär gebildeten Nitrosoverbindung in das

1 W. Hänsel, Veröffentlichung in Vorbereitung.