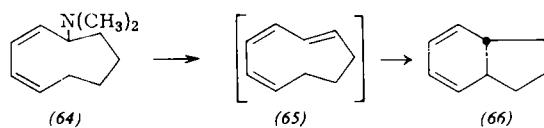


c) Das valenzisomere System Cyclonona-1.3.5-trien/Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien

Die Dynamik, die die beiden zuvor besprochenen valenzisomeren Systeme auszeichnet, hat das homologe System Cyclonona-1.3.5-trien/Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien [67] nicht mehr.

Cis- und trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien entbehren der Baeyer-Spannung als Triebkraft zur Umlagerung und sind daher beständig. Eine Valenztautomerie mit dem energiereichen Cyclononatrien konnte bisher nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.



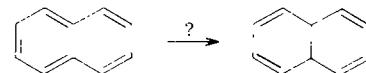
Nach *Alder* und *Dortmann* [67] entsteht beim Hofmann-Abbau des  $\alpha$ -Desdimethyl-homogranatenins (64) (beide Doppelbindungen cis-konfiguriert) primär cis-cis-trans-Cyclonona-1.3.5-trien (65), das aber sogleich unter intracyclischer Diensynthese in das stabileste bicyclische Isomere, das trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien (66), übergeht. Die Annahme, daß die beim Erhitzen von (66) auf 120 °C eintretende geringfügige Veränderung des Kohlenwasserstoffs auf eine teilweise Isomerisierung zu Cyclononatrien zurückzuführen ist, bedarf der Nachprüfung. Auch die Valenzisomerisierung von (65) zu (66) scheint nicht gesichert, da die Hofmann-Eliminie-

[67] K. Alder u. H. A. Dortmann, *Chem. Ber.* 87, 1905 (1954).

rung bei (64) möglicherweise transannular verläuft und unmittelbar (66) ergibt.

Bei den valenzisomeren Systemen Cycloheptatrien/Norcaradien, Cycloocta-1.3.5-trien/Bicyclo[4.2.0]octa-2.4-dien und Cyclonona-1.3.5-trien/Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien bestehen somit qualitativ die gleichen Stabilitätsverhältnisse wie in der homologen Reihe der cis-1.2-Di vinyl-cycloalkane.

Ähnlich dem Cyclononatrien und Cyclononatetraen scheinen Zehnringpolyene mit drei und mehr konjugierten Doppelbindungen sehr unbeständige Verbindungen zu sein [68]. Von diesen noch unbekannten Kohlenwasserstoffen verdient das Cyclodecapentaen als höheres Vinylogen des Benzols und Cyclooctatetraen besondere Beachtung. Obwohl die Hückel-Regel [69] für Cyclodecapentaen aromatischen Bindungszustand vorhersieht, besitzt der Kohlenwasserstoff aller Wahrscheinlichkeit nach die Eigenschaften eines Polyolefins, da die



Einebnung des Zehnrings mit einer zu hohen Spannung erkauft werden müßte. Vermutlich unterliegt Cyclodecapentaen bereits im Entstehungszustand der Valenzisomerisierung zum 9.10-Dihydronaphthalin (oder anderen Isomeren), eine Umlagerung, für die man seit kurzem einen Präzedenzfall [70] kennt.

Ein eingegangen am 14. August 1962 [A 235]

[68] Ein Cyclodecatriien ist vermutlich Zwischenprodukt bei der photochemischen Epimerisierung von Isodehydrocholesterin zum  $\Delta^{6.8}$ -Koprstadionol: A. Windaus, L. Linsert u. H. J. Eckhardt, *Liebigs Ann. Chem.* 534, 22 (1938); A. Windaus u. G. Zühdorff *ibid.* 536, 204 (1938).

[69] E. Hückel, *Z. Physik* 70, 204 (1931).

[70] M. Avram, C. D. Nenitzescu u. E. Marica, *Chem. Ber.* 90, 1857 (1957).

## Synthesen und Reaktionen neuer ortho-kondensierter Pyrazoloverbindungen

von DR. K. H. MENZEL, DR. R. PÜTTER UND DR. G. WOLFRUM

CHEMISCH-TECHNISCHES LABORATORIUM DER AGFA-PHOTOFABRIK UND  
WISSENSCHAFTLICHES HAUPTLABORATORIUM DER FARBENFABRIKEN BAYER AG.,  
LEVERKUSEN

Herrn Professor Dr. Dr. h. c. Dr. e. h. Dr. h. c. Otto Bayer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die bisher nicht bekannten tricyclischen Ringsysteme des Pyrazolo[1,5-a]benzimidazols und des Pyrazolo[5,1-b]chinazolons konnten nach verschiedenen Methoden hergestellt werden. Das bereits bekannte Pyrazolo[3,4-b]chinolin ließ sich nach einem neuen, wesentlich einfacheren Verfahren synthetisieren. Die genannten Verbindungen wurden in ihre Alkyl-, Sulfo-, Nitroso-, Nitro-, Amino- und Azo-Derivate übergeführt und als Komponenten für Farbfilme erprobt.

### A. Einleitung

Verbindungen der Pyrazolreihe finden ausgedehnte Verwendung beispielsweise als Arzneimittel, als Kupplungskomponenten zur Herstellung von Azofarbstoffen oder als Farbkuppler in der Farbenphotographie. Daher er-

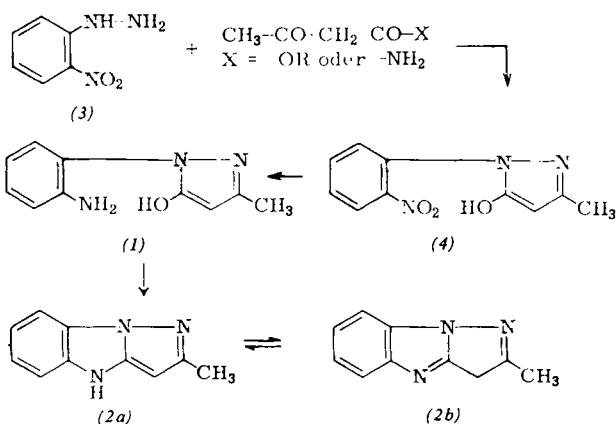
schien es uns von Interesse, Möglichkeiten zur Herstellung neuer o-kondensierter Pyrazole aus technisch leicht zugänglichen Verbindungen zu suchen. Die Ergebnisse dieser seit 1958 laufenden Untersuchungen sind in zahlreichen Patenten und Patentanmeldungen niedergelegt. Im folgenden sollen die wichtigsten Synthesen und Reaktionen beschrieben werden.

## B. Synthesen

## I. Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole [ \* ]

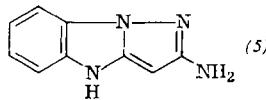
### 1. Herstellung aus 1-(2'-Aminophenyl)-pyrazol-5-onen (Methode A)

Im allgemeinen kann man aromatische Amine nicht mit Pyrazol-5-onen zu 5-Arylamino-pyrazolen kondensieren. Wie wir fanden, gelingt eine solche Umsetzung jedoch glatt mit der Aminogruppe des 1-(2'-Aminophenyl)-3-methylpyrazol-5-ons (1) unter intramolekularer Cyclisierung zum 2-Methylpyrazolo[1,5-a]benzimidazol (2a) oder (2b):



(1) cyclisiert beim Erhitzen seiner wäßrigen, schwach sauren Lösung. Wir nehmen an, daß die freie Aminogruppe mit dem protonierten Heterocyclohexen reagiert. Demzufolge gelingt der Ringschluß am besten in einem pH-Bereich, in dem die Aminogruppe noch frei ist. Der Tricyclus (2) läßt sich auch durch Erhitzen von (1) mit oder ohne organische Lösungsmittel darstellen.

Das Pyrazolon (1) ist aus 2-Nitro-phenylhydrazin (3) und Acetessigsäure-Derivaten (Ester, Amid) über das 1-(2'-Nitrophenyl)-3-methylpyrazol-5-on (4) leicht zugänglich. Durch Variation der Hydrazin- und  $\beta$ -Ketosäureester-Komponente lassen sich viele verschiedene substituierte Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole herstellen (siehe Tabelle 1). An Stelle von  $\beta$ -Ketosäureestern können auch die Iminoäther der Cyanessigsäureester eingesetzt werden, wobei man 2-Aminopyrazolo[1,5-a]benzimidazole (5) erhält.



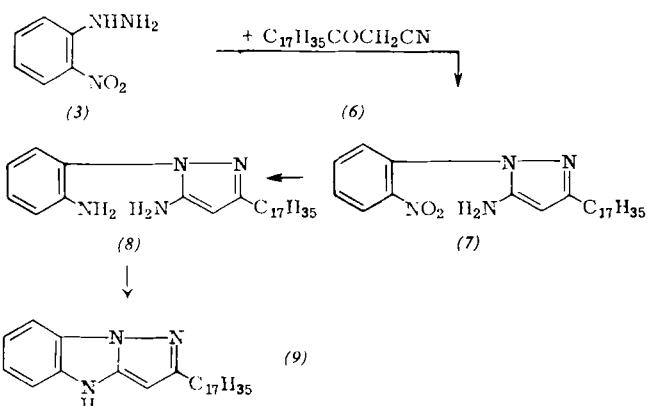
## 2. Herstellung aus 1-(2'-Aminophenyl)-5-aminopyrazolen [1] (Methode B)

1-(2'-Aminophenyl)-5-aminopyrazole, z.B. (8), die durch Kondensation von 2-Nitrophenylhydrazinen, z.B. (3), mit  $\beta$ -Keto- oder  $\beta$ -Ketimino-nitrilen, z.B. (6), und Reduktion der Nitroverbindungen, z.B. (7), leicht

[\*] Die von *D. DasGupta* und *T. N. Ghosh*, *Science and Culture* 4, 739 (1939); *Chem. Abstr.* 33, 7299<sup>a</sup> (1939), beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 216–217 °C scheint nach unseren Untersuchungen kein Pyrazolo[1,5-a]benzimidazol zu sein.

[1] Gedanken von Dr. K. Löffler.

zugänglich sind, spalten beim Erhitzen in verdünnter Schwefelsäure Ammoniak ab und cyclisieren dabei zu Pyrazolo[1,5-a]benzimidazolen, z. B. (9):

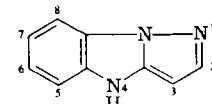


Verschiedenartig substituierte 2-Nitrophenylhydrazine und verschiedene  $\beta$ -Keto- oder  $\beta$ -Ketimino-nitrile ermöglichen auch bei diesem Verfahren eine Variation der Produkte (siehe Tabelle 1).

### 3. Herstellung aus 1-(2'-Chlorphenyl)-5-aminopyrazolen [2] (Methode C)

1-(2'-Chlorphenyl)-5-aminopyrazole, deren Chloratom durch o- oder p-ständige Substituenten reaktionsfähig ist, beispielsweise das aus 2-Chlor-3-carboxy-phenylhydrazin-5-sulfonsäure (10) und Diacetonitril zugäng-

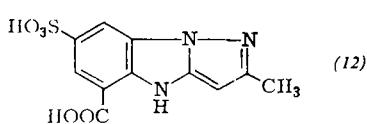
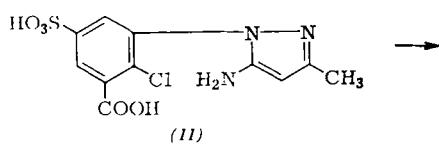
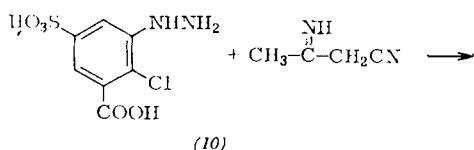
Tabelle 1. Einige nach Verfahren A, B oder C synthetisierte Pyrazolo-[1,5-a]benzimidazole



Pyrazolo[1,5-a]benzimidazol	Fp [ °C]	Methode
2-Methyl-	245	A, B
2-Methyl-6-sulfo-	> 300 (Zers.)	A
2-Methyl-5-carboxy-7-sulfo-	> 320 (Zers.)	C
2-Phenyl-	260	A, B
2-Phenyl-6-sulfo-	265 (Zers.)	A
2-Amino-6-sulfo-	280 (Zers.)	A
2-Amino-6-chlor-	280 (Zers.)	A
2-Amino-6-brom-	195	A
2-Methyl-6-trifluoromethyl-	280	A, B
2-Heptyl-(3')-	190	A
2-Heptadecyl-	120	A, B
2-Heptadecyl-6-methyl-	125	A, B
2-Heptadecyl-7-chlor-6-sulfo-	> 280 (Zers.)	A
2-Heptadecyl-6-sulfo-	> 260 (Zers.)	A
2-Phenyl-6-amino-	320	A, B
2-(3'-Aminophenyl)-	250	A
2-Carboxy-	275 (Zers.)	A
2-Methoxycarbonyl-	262	A
2-Carboxy-6-chlor-	> 280 (Zers.)	A

liche 5-Aminopyrazol (11), gehen beim Erhitzen in höher siedenden Alkoholen in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferpulver unter Abspaltung von Chlorwasserstoff ebenfalls in Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole, z. B. (12), über.

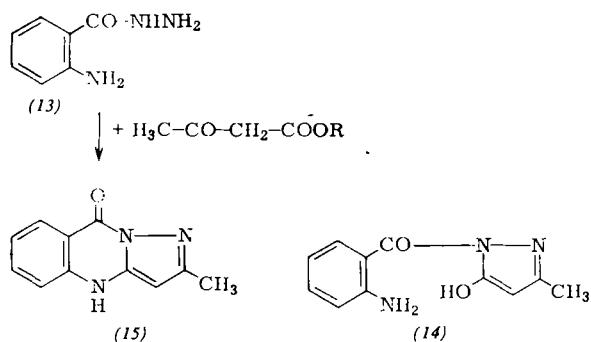
[2] Bearbeitet von Dr. H. G. Hanke.



## II. Pyrazolo[5,1-b]chinazolone

### 1. Herstellung aus aromatischen o-Aminocarbonsäure-hydraziden und $\beta$ -Ketocarbon-säureestern

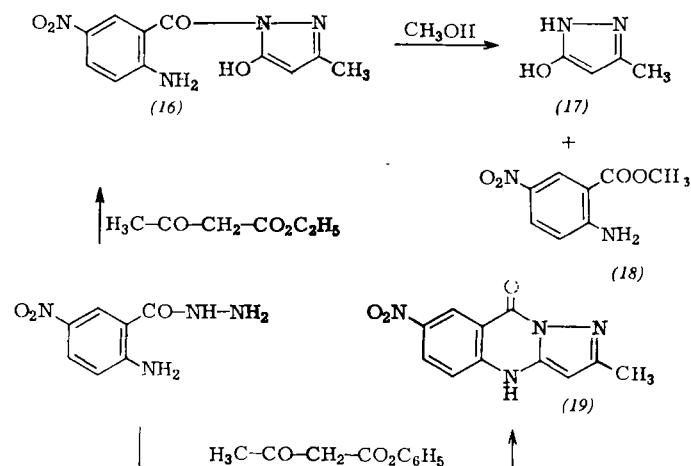
In Analogie zur Synthese des 2-Methylpyrazolo[1,5-a]-benzimidazols (2) müßte sich durch intramolekulare Cyclisierung des 1-(2'-Aminobenzoyl)-3-methylpyrazolons (14) das 2-Methylpyrazolo[5,1-b]chinazolon (15) herstellen lassen. Zwar reagiert 2-Aminobenzosäure-hydrazid (13) mit Acetessigester in Methanol bereits bei Raumtemperatur, aber man erhält nicht das 1-Acylpyrazolon (14), sondern sofort das gewünschte 2-Methylpyrazolo[5,1-b]chinazolon (15). Die Stufe des 1-Acylpyrazolons (14) wird dabei überhaupt nicht durchlaufen (siehe unten).



Die Reaktion besteht aus zwei exothermen Schritten: Der erste, die Hydrazonbildung, verläuft sehr schnell, der zweite, die Ringschlußreaktion, bedarf im allgemeinen einer Basenkatalyse. Die Synthese gelingt nicht nur mit dem Hydrazid der 2-Aminobenzosäure, sondern mit allen nicht zu schwach basischen 2-Aminobenzosäure-hydraziden, z.B. solchen, die am Benzolkern durch Halogen, Alkyl-, Alkoxy- oder Aminogruppen substituiert sind. Auch die Hydrazide der N-Alkyl-2-aminobenzosäuren können verwendet werden.

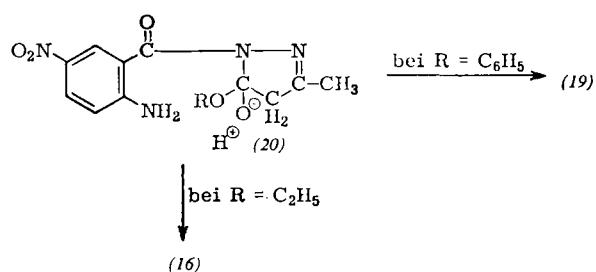
Acetessigester lässt sich durch andere  $\beta$ -Ketosäureester, z.B. Benzoylessigsäureester, Oxalessigsäureester, Acetondicarbonsäureester,  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäureester oder Cyclohexanon-2-carbonsäureester, oder auch durch Cyanessigsäureester ersetzen. Cyanessigsäureester liefert je nach den Reaktionsbedingungen 2-Amino- oder 2-Hydroxypyrazolo[5,1-b]chinazolone.

Anders verläuft die Reaktion schwach basischer 2-Aminobenzosäure-hydrazide, z.B. mit den Hydraziden der 4- oder 5-Nitro-2-aminobenzosäure oder der N-Phenyl-2-aminobenzosäure: Mit Acetessigsäureester entstehen 3-Methylpyrazol-5-on (17) und substituierte 2-Aminobenzosäure-methylester, z.B. (18). Die Bildung dieser Produkte zeigt, daß die Reaktion hier über 1-Acylpyrazol-5-on, z.B. (16) verläuft.



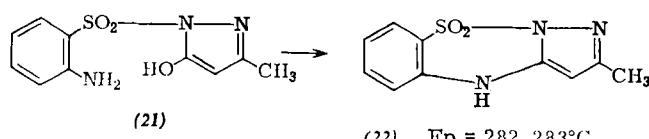
Auch die Hydrazide schwach basischer 2-Aminobenzosäuren lassen sich zu Pyrazolo[5,1-b]chinazolonen, z.B. (19) umsetzen, wenn man statt des Äthylesters der Acetessigsäure den Phenylester verwendet. Die Kondensation gelingt dann glatt beim Verrühren der Komponenten in wäßriger Suspension. Ein Zusatz von Alkali erübrigts sich.

Der Unterschied im Verhalten von Äthyl- und Phenylester der Acetessigsäure zeigt, daß der Ringschluß über eine Zwischenstufe vom Typ (20) verläuft, die den Äthoxy- bzw. Phenoxyrest noch enthält.



Der Weg, der zu den Pyrazolo[5,1-b]chinazolonen führt, ist also mit der Bildung der Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole aus 1-(2'-Aminophenyl)-pyrazolonen nicht zu vergleichen. Entsprechend kann es auch nicht verwundern, daß die ersten unter äußerst milden Bedingungen, die letzteren erst bei längerem Erhitzen der Ausgangsstoffe, in saurer Lösung entstehen.

Analog der Bildung der Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole verläuft dagegen die Cyclisierung des 1-(2'-Aminobenzolsulfonyl)-3-methyl-pyrazol-5-ons (21) zum Pyrazolo[1,5-b]-benzo-1,2,4-thiadiazin-S-dioxid (22) [3]:

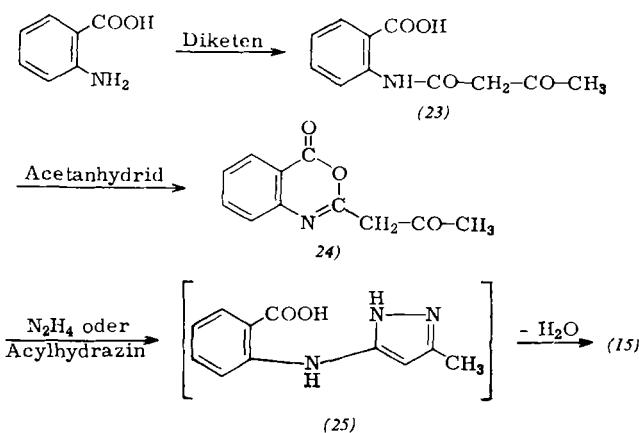


[3] Bearbeitet von Dr. H. G. Hanke.

## 2. Herstellung aus 2-Acetonyl-3,1-benzoxazin-4-onen und Hydrazin

Speziell für 2-Methyl-pyrazolo[5,1-b]chinazolone fanden wir eine gegenüber der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Synthese einfachere Herstellungswise. Ausgangsverbindungen sind die o-Amino-arylcarbonäuren, die Herstellung ihrer Hydrazide erübrigt sich also. Die Reaktion sei am Beispiel der 2-Amino-benzoesäure erläutert.

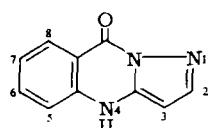
Das aus 2-Aminobenzoesäure und Diketen in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff leicht zugängliche Acetoacetyl-Derivat (23) wird beispielsweise mit Acetanhydrid dehydratisiert, und man isoliert in vorzüglichen Ausbeuten das 2-Acetonyl-3,1-benzoxazinon (24). Dieses reagiert mit Hydrazinhydrat – wahrscheinlich über die Zwischenstufe (25) – zum 2-Methyl-pyrazolo[5,1-b]chinazolonen (15). Man kann diese Synthese als „Eintopfverfahren“ ohne Isolierung von (23) und (24) ausführen; sie liefert (15) in sehr guten Ausbeuten und großer Reinheit. Die Zwischenstufe (25) konnte durch die Synthese



von 5-(2'-Carboxyphenylamino)-pyrazolen (siehe unten) sehr wahrscheinlich gemacht werden.

Nach dieser Methode können alle substituierten 2-Aminobenzoesäuren, auch nitrierte oder sulfonierte, zu Pyrazolo[5,1-b]chinazolonen umgesetzt werden.

Tabelle 2. Einige synthetisierte Pyrazolochinazolone



Pyrazolo[5,1-b]chinazolon	Fp [°C]	Methode [*]	Ausb. [%]
2-Methyl-	360 (Zers.)	I	87
2,4-Dimethyl-		II	90
2-Methyl-4-cyanäthyl-		III	90
2-Methyl-4-diäthylaminoäthyl	243–244	I	90
2-Methyl-4-phenyl	257 (Zers.)	II	85
2-Phenyl-	122–124	II	93
2-(4'-Nitrophenyl)-	243–245	II	75
2-(3'-Nitrophenyl)-	> 337–338	I	50
2-(3'-Nitrophenyl)-8-chlor	380 (Zers.)	I	68
2-(4'-Methoxyphenyl)-	375 (Zers.)	I	62
2-Heptadecyl-	400 (Zers.)	I	58
2-Äthoxycarbonyl	330 (Zers.)	I	69
2,3-Dimethyl-	131–133	I	80
2,3-Tetramethylen-	280 (Zers.)	I	35
2-Methyl-8-chlor-	325 (Zers.)	I	85
2-Methyl-6-chlor-	239–241	I	80
2-Methyl-6-nitro-	370 (Zers.)	I	65
2-Methyl-6-amino-	360 (Zers.)	II	75
2-Methyl-5-carboxy-	> 380	II	40
2-Methyl-7-sulfo-	310 (Zers.)	I	70
2-Methyl-6,7-benzo-	360–363 (Zers.)	I	70
2-Amino-	> 380	III	68
2-Hydroxy-	320 (Zers.)	II	77
2-Hydroxy-6-amino-	340	II	60
	250 (Zers.)	IV	80
	370 (Zers.)	IV	60
	320 (Zers.)	IV	70
	> 380	II	60
	380	II	80
	250 (Zers.)	IV	60
	370 (Zers.)	IV	70
	320 (Zers.)	IV	60
	> 380	II	70
	380	II	55

[\*] Methode I: 2-Aminobenzoesäure-hydrazid +  $\beta$ -Ketocarbonsäureäthylester

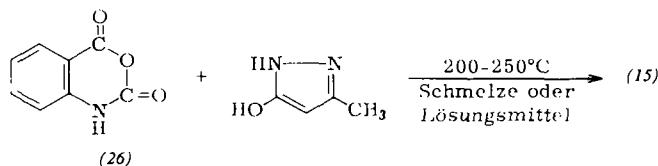
Methode II: 2-Aminobenzoesäure-hydrazid + Acetessigsäure-phenylester

Methode III: 2-Acetonyl-3,1-benzoxazin-4-on + Hydrazin

Methode IV: 2-Aminobenzoesäure-hydrazid + Iminoäther des Cyanessigsäureäthylesters

### 3. Herstellung aus Isatosäureanhydrid und 3-Methylpyrazol-5-on

Schließlich sei erwähnt, daß wir auch durch Erhitzen von Isatosäureanhydrid (26) mit 3-Methylpyrazol-5-on in guter Ausbeute 2-Methylpyrazolo[5,1-b]chinazolon (15) erhielten [4].

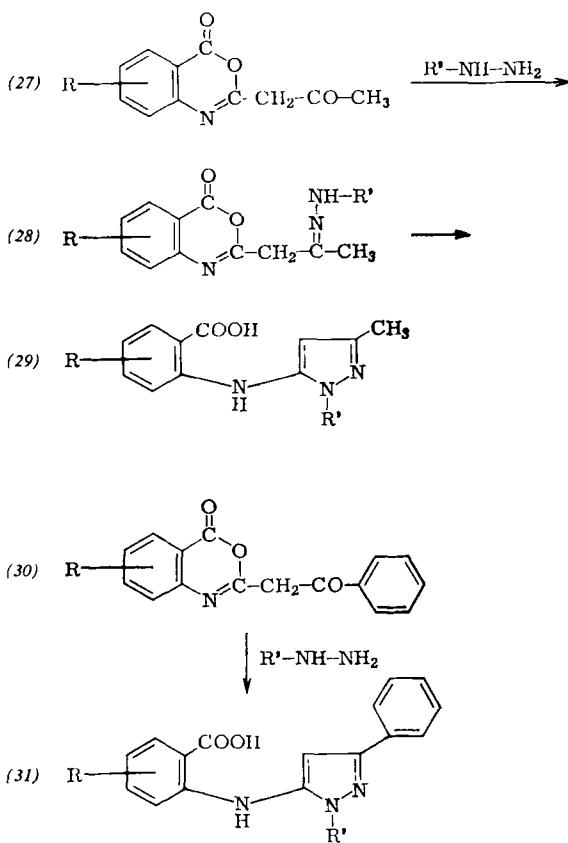


Die nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Pyrazolochinazolone zeigt Tabelle 2 (s. S. 842).

### III. Pyrazolo[3,4-b]chinoline

#### 1. Herstellung der als Ausgangsmaterialien benötigten 5-(2'-Carboxyarylarnino)-pyrazole

Ebenso glatt wie die Umsetzung von 2-Acetyl-3,1-benzoxazinonen, z.B. (27), mit Hydrazin verläuft die Reaktion bei Verwendung monosubstituierter Hydrazine. In ausgezeichneter Ausbeute entstehen 3-Methyl-5-(2'-carboxyarylarnino)-pyrazole (29).



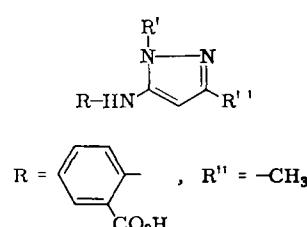
[4] Kondensationen von Isatosäureanhydrid mit Pyrrolidon zum Pyrrolido[2,1-b]chinazolon, mit Piperidon zum Piperido[2,1-b]chinazolon und mit 2-Hydroxy-pyridin zum Pyrido[2,1-b]chinazolon beschrieben E. Späth u. N. Platzer, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2221 (1935) sowie E. Späth u. F. Kuffner, ibid. 71, 1657 (1938).

Die Kondensation verläuft in zwei Stufen: schon bei Raumtemperatur entstehen sehr schnell die Hydrazone (28), während sich die substituierten 5-Aminopyrazole (29) beim Erhitzen auf etwa 80 °C bilden. Auch hier gelingt die Synthese ohne Isolierung der Zwischenprodukte in einem Ansatz aus 2-Aminobenzoësäuren.

Die erheblich schlechter zugänglichen Benzoxazinone der Formel (30) setzen sich gleichfalls glatt mit monosubstituierten Hydrazinen um und geben 2-Phenyl-5-(2'-carboxyarylarnino)-pyrazole (31).

Die Leistungsfähigkeit der Methode mag daraus zu ersehen sein, daß selbst 2,4-Dinitro-phenylhydrazin, das mit Acetessigester nicht zum Pyrazolon umgesetzt werden kann, mit den beschriebenen Benzoxazinonen (27) und (30) glatt zum Pyrazol reagiert (siehe Tabelle 3).

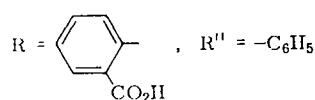
Tabelle 3. Einige synthetisierte 5-(2'-Carboxyarylarnino)-pyrazole



$\text{R}'$	$\text{Fp}$ [°C]	Ausb. [%]
$\text{C}_6\text{H}_5-$	214	78
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{NO}_2$	217	96
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	179	60
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	275	68
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	> 350	78
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	212	60
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	232	83
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	200	70
$\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	272	80

(Fortsetzung der Tabelle 3 auf Seite 844)

(Fortsetzung von Tabelle 3)

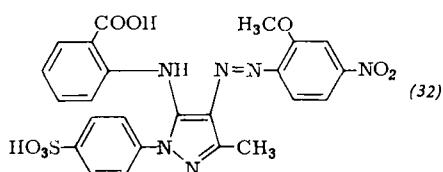


$R'$	Fp [°C]	Ausb. [%]
	181	90
	200	91

$R' = -\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $R'' = -\text{CH}_3$

$R$	Fp [°C]	Ausb. [%]
	263	94
	254	60
	258	50

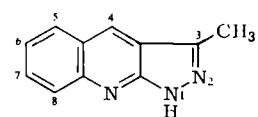
Am Rande sei bemerkt, daß die 5-(2'-Carboxyphenylamino)-pyrazole mit Diazoniumsalzen, wenn auch sehr langsam, kuppeln und durch salpetrige Säure nitrosiert werden. Die Nitrosoverbindungen geben bei der Reduktion mit Eisen Amine, die selbst in alkalischer Lösung gegen Sauerstoff nur wenig empfindlich sind. Sie lassen sich diazotieren, die Diazoniumverbindungen kuppeln aber nur mit ganz energischen Kupplungskomponenten, wie Resorcin. In sodaalkalischer Lösung bilden die Diazoniumverbindungen Triazole. Bemerkenswert erscheint, daß einige Azofarbstoffe aus 5-(2'-Carboxyaryl-amino)-pyrazolen beim Überführen in die Chromkomplexe einen starken Farbumschlag zeigen. So färbt beispielsweise der Farbstoff (32) Wolle aus saurem Bad orange. Bei der Nachbehandlung mit Chromsalzen schlägt der Farbton nach blaugrün um.



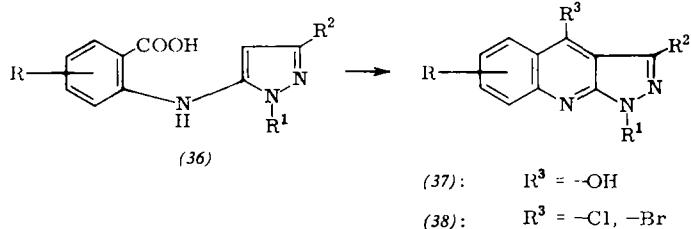
## 2. Ringschluß der 5-(2'-Carboxyaryl-amino)-pyrazole

Die im vorangehenden Abschnitt beschriebenen 5-(2'-Carboxyaryl-amino)-pyrazole (36) gehen unter Wasserabspaltung glatt in Pyrazolo[3,4-b]chinoline (37) über (siehe Tabelle 4). Die besten Ausbeuten erzielt man mit Polyphosphorsäure.

Tabelle 4. Einige synthetisierte Pyrazolo[3,4-b]chinoline



3-Methyl-pyrazolo[3,4-b]chinolin	Fp [°C]	Ausb. [%]
1-Phenyl-4-hydroxy-	282–283	95
1-(3'-Nitrophenyl)-4-hydroxy-	311–312	93
1-(4'-Sulfonylphenyl)-4-hydroxy-	> 360	84
1-Methyl-4-hydroxy-	347–348	96
1-(Thiacyclopent-1'-yl-3'-dioxyd)-4-hydroxy-	290–291	98
1-Phenyl-4-hydroxy-7-sulfo-	> 360	90
1-Phenyl-4-chlor-	138–139	97
1-(3'-Nitrophenyl)-4-chlor-	210	88
1-( $\beta$ -Chloräthyl)-4-chlor-	165	96
1-Cyclopentyl-4-chlor-	102–103	93
1-(Thiacyclopent-1'-yl-3'-dioxyd)-4-chlor-	211	94
1-Phenyl-6-nitro-4-chlor-	265	93
1-Phenyl-7-nitro-4-chlor-	224	96
1-Phenyl-4,7-dichlor-	162	95
1-Phenyl-7-chlorsulfonyl-4-chlor-	225	93
1-(Thiacyclopent-1'-yl-3'-dioxyd)-7-chlor-sulfonyl-4-chlor-	210	83



(37):  $R^3 = -\text{OH}$   
(38):  $R^3 = -\text{Cl}, -\text{Br}$

Die so erhältlichen 4-Hydroxypyrazolo[3,4-b]chinoline sind – soweit sie keine Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen enthalten – in Wasser und Sodalösung unlösliche, in verdünnter Natronlauge sehr leicht lösliche, blau fluoreszierende Verbindungen. Äußerst intensiv und noch in stärkster Verdünnung fluoreszieren die wässrigen, natronalkalischen Lösungen.

Auch Phosphoroxychlorid cyclisiert die 5-(2'-Carboxyaryl-amino)-pyrazole bei 30–80 °C zu 4-Hydroxypyrazolo[3,4-b]chinolinen (37). Erwärmt man anschließend auf 120–130 °C oder nimmt man die Umsetzung von vornherein bei dieser Temperatur vor, so entstehen mit ausgezeichneter Ausbeute die 4-Chlorpyrazolo[3,4-b]chinoline (38). 4-Brompyrazolo[3,4-b]chinoline lassen sich durch Erhitzen in Phosphortribromid herstellen. Die 4-Halogenpyrazolo[3,4-b]chinoline sind gelbe Verbindungen, die in Substanz gelb bis grün, in Lösung grün oder blau fluoreszieren.

## C. Einige Reaktionen der neuen Pyrazoloverbindungen

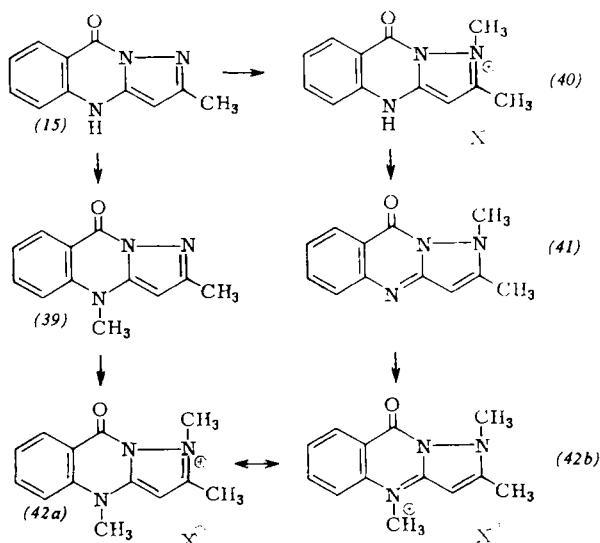
### I. Alkylierung

In die Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole und Pyrazolo[5,1-b]chinazolone lassen sich stufenweise zwei Alkylreste einführen, deren Stellung bei den Pyrazolo[5,1-b]chinazolonen bewiesen werden konnte: Je nach Reak-

[5] A. Kocwa, Chem. Zbl. 1937 I, 1147.

[6] T. N. Ghosh, J. Indian chem. Soc. 14, 123 (1937), meint die gleiche Verbindung aus 1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on und Anthranilsäure erhalten zu haben. Der für sein Produkt angegebene Schmelzpunkt stimmt aber nicht mit dem von uns oder von A. Kocwa ermittelten überein.

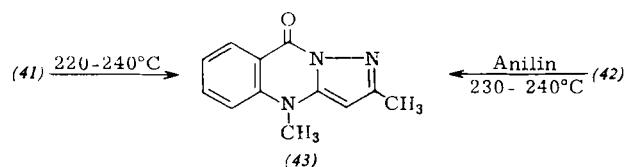
tionsbedingungen entstehen aus (15) jeweils ausschließlich die Monoalkylierungsprodukte (39) oder (40). Die Einführung des zweiten Alkylrestes gelingt bei (40) nur über (41). Die zweifach alkylierten Produkte haben die gleiche Struktur und sind mesomere Verbindungen, (42a) und (42b).



Bei den Pyrazolo[1,5-a]benzimidazolen schließen wir aus den Eigenschaften der alkylierten Verbindungen auf einen analogen Reaktionsverlauf. Allerdings gelang hier die Einführung eines ersten Alkylrestes am Benzimidazol-Stickstoff bisher nicht. Auch die Alkylierungsprodukte von in 3-Stellung substituierten Pyrazolo[1,5-a]benzimidazolen und Pyrazolo[5,1-b]chinazolonen wurden hergestellt.

Als Alkylierungsmittel können Dialkylsulfate, Alkylhalogenide, (substituierte) Benzolsulfonsäure-alkylester, Phenacylhalogenide, Acrylnitril oder Butansulton verwendet werden.

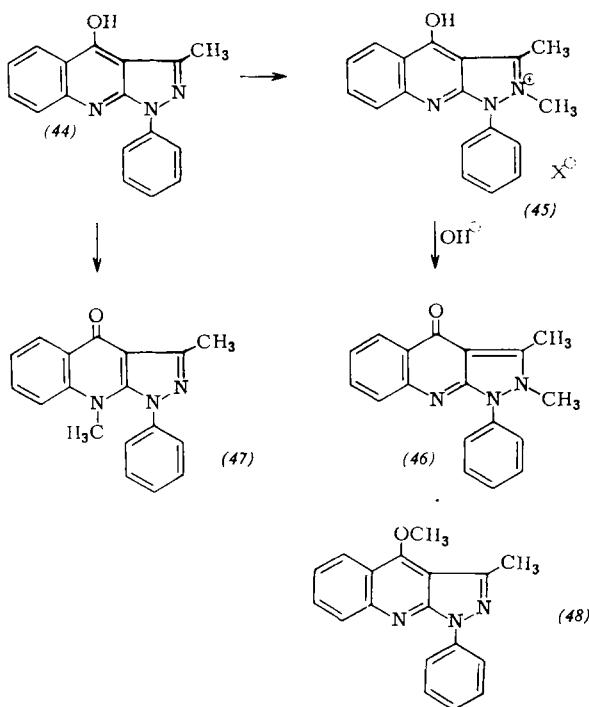
Sowohl 1,2-Dimethyl- als auch 1,2,4-Trimethylpyrazolo[5,1-b]chinazolon, (41) und (42), lagern sich oberhalb 220 °C (41) oder beim Kochen mit Anilin (42) in das 2,4-Dimethylpyrazolo[5,1-b]chinazolon (43) um. [(41) bildet mit Anilin ein beständiges Anilid, das nicht zu (43) weiterreagiert; siehe unten.]



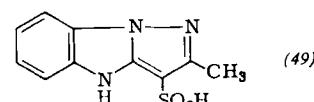
4-Hydroxypyrazolo[3,4-b]chinoline, z. B. (44), werden durch Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäure-methylester vermutlich in 2-Stellung, z. B. zu (45), alkaliert. Diese Verbindungen geben in wässriger Lösung mit Alkali Verbindungen des Typs (46). In wässrig-alkalischer Lösung erhält man aus (44) die am Chinolin-Stickstoff alkalierte Verbindung (47). Auch die O-methylierte Verbindung (48) kann (auf anderem Wege, siehe unten) hergestellt werden.

## II. Sulfonierung

Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole werden durch konz. Schwefelsäure schon bei Raumtemperatur am Pyrazolring sulfoniert (49). Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure oder erhöhter Temperatur zersetzen sie sich.



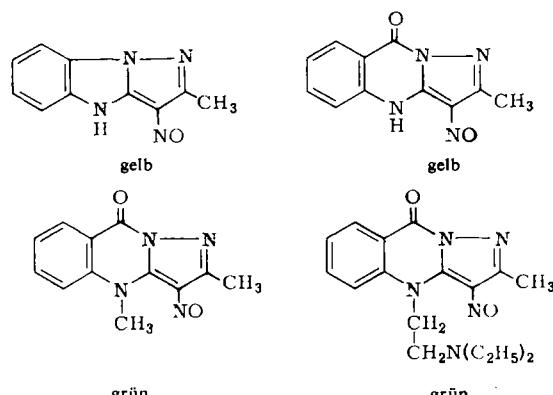
Auch Pyrazolo[5,1-b]chinazolone werden zunächst am Pyrazolring an C-3 sulfoniert. Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure und höherer Temperatur werden



nacheinander auch C-7 und C-5 sulfoniert. Durch Erhitzen mit ca. 40-proz. Schwefelsäure auf 140 °C lässt sich die Sulfogruppe von C-3 leicht abspalten.

## III. Nitrosierung

Salpetrige Säure nitrosiert die Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole und Pyrazolo[5,1-b]chinazolone in saurer Lösung an C-3. Am Benzimidazol- oder Chinazolon-Stickstoff unsubstituierte Typen geben gelbe, die anderen grüne Nitrosoverbindungen.

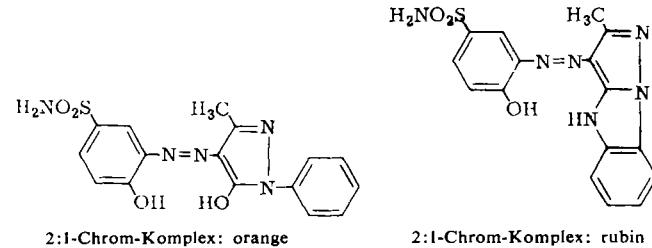
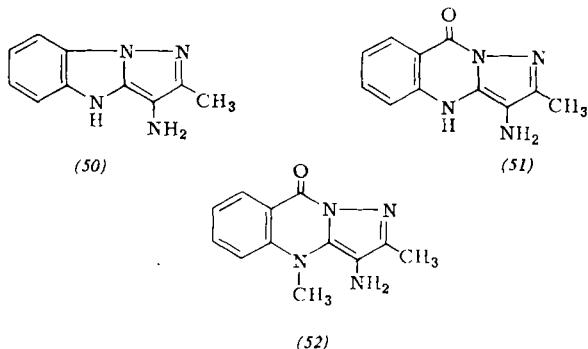


Verbindungen, die am Pyrazol-Stickstoff alkliert sind, lassen sich nicht nitrosieren (vgl. aber Nitrosierung nach Ringöffnung, siehe unten).

3-Sulfonsäuren werden durch salpetrige Säure unter Eliminierung der Sulfogruppe in die 3-Nitrosoverbindungen übergeführt.

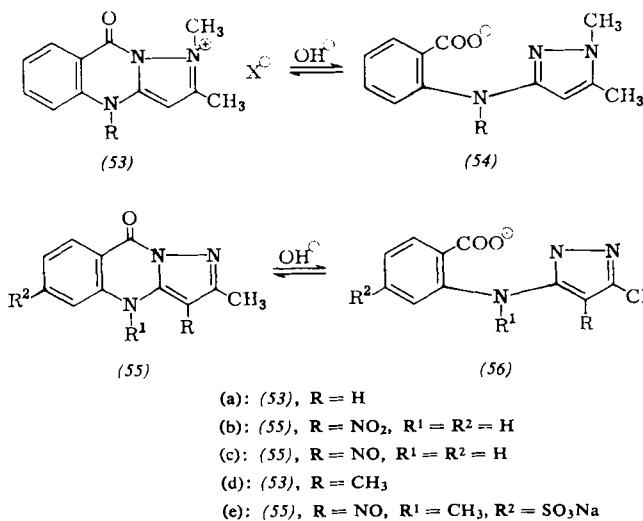
Die Nitrosoverbindungen werden nach üblichen Methoden zu 3-Aminoverbindungen reduziert. Diese sind in alkalischer Lösung äußerst empfindlich gegen Sauerstoff, wenn der Benzimidazol- oder Chinazolon-Stickstoff nicht substituiert ist, (50) und (51). Substituierte Typen, z. B. (52), sind stabil.

Farbstoffausbeuten sind sehr gut, auch bei Verwendung der Diazoniumsalze von o-Aminophenolen. Die mit diesen erhältlichen Azofarbstoffe bilden stabile Metallkomplexe, die gegenüber den aus Pyrazolonen gebildeten Farbstoffen wesentlich tiefer farbig sind.



## VI. Ringsprengung

Während 2- und 4-Methylpyrazolo[5,1-b]chinazolone auch bei höherer Temperatur gegen Natronlauge beständig sind, gehen einige ihrer Derivate bei Einwirkung von Alkalien unter Öffnung des Chinazolone-Ringes in Derivate des 5-(2'-Carboxyphenylamino)-pyrazols über. Die Geschwindigkeit der Ringsprengung nimmt in der Reihenfolge (a) → (e) zu:



Während Reaktion (a) nur in siedender 2 N Natronlauge gelingt, läßt sich Reaktion (e) bereits mit 1 N Natronlauge in der Kälte unter Titrationsbedingungen durchführen. Interessant ist, daß sich aus der alkalischen, braunen Lösung der Verbindung (56e) bei Zugabe von Kochsalz das grüne Produkt (55e) nahezu quantitativ ausscheidet. Der Ringschluß ist mit einem beträchtlichen Anstieg des pH-Wertes verbunden.

Die Carbonsäure (54a) läßt sich bei vorsichtigem An-säuern ihrer alkalischen Lösung in der Kälte rein isolieren. In der Hitze und bei stärker saurer Reaktion wird sie – wie alle Produkte vom Typ (54) oder (56) – unter Ringschluß in das Ausgangsmaterial (53a) übergeführt.

Bei (53a) gelang die Sprengung des Chinazolon-Ringes auch glatt durch Behandeln mit Ammoniak, Anilin oder Natriummethylat unter Bildung des Amids, Anilids oder Methylesters der Carbonsäure (54a). Auch diese gehen

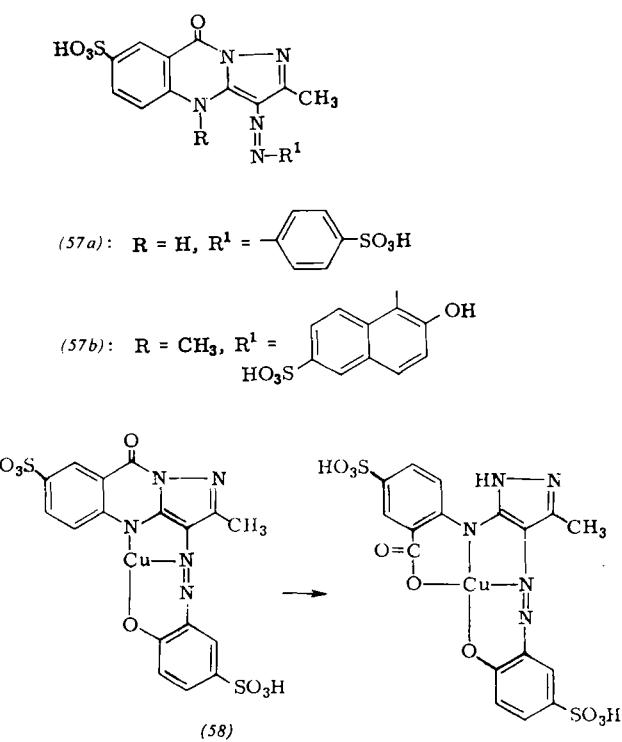
## V. Kupplung

Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole und Pyrazolo[5,1-b]chinazolone sowie ihre 3-Sulfonsäuren sind in der Lage, an C-3 mit Diazoniumsalzen isocyclischer und heterocyclischer Amine unter Bildung von Azofarbstoffen, mit Derivaten des p-Phenyldiamins unter Bildung von Azomethinfarbstoffen zu kuppln. Die Sulfogruppe der 3-Sulfonsäuren wird bei der Kupplung eliminiert. Die

bei längerem Erhitzen mit Säure wieder unter Ringschluß in (53a) über (vgl. dagegen die Reaktion von (42) mit Anilin, Abschnitt C I).

Die Carbonsäuren (54a) und (54d) lassen sich im Gegensatz zu den Ausgangsverbindungen (53a) und (53d) an C-3 nitrosieren. Durch Reduktion der Nitrosoverbindung in saurer Lösung erhält man das Amin der ringgeschlossenen Verbindung.

Ringsprengungen beobachteten wir auch bei einigen Azo-farbstoffen, die sich vom Pyrazolo[5,1-b]chinazolone herleiten. Während (57a) gegen Alkali beständig ist, gehen (57b) und (58) in siedender Sodalösung in Produkte mit geöffnetem Chinazolone-Ring über, die sich papierchromatographisch erkennen lassen.



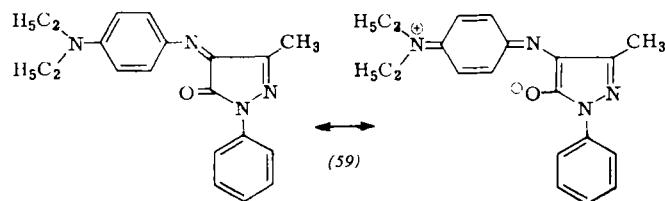
## VII. Austausch des Chloratoms in 4-Chlorpyrazolo[3,4-b]chinolinen

4-Chlorpyrazolo[3,4-b]chinoline tauschen beim Erwärmen mit primären oder sekundären Aminen sowie mit Alkali-alkoholaten und -phenolaten das Chloratom leicht gegen Amino-, Alkoxy- und Phenoxyreste aus. Die 4-Aminopyrazolo[3,4-b]chinoline sind schwach gelbe, die 4-Alkoxy- und 4-Phenoxyderivate farblose, intensiv fluoreszierende Verbindungen.

## D. Verwendungsmöglichkeiten

In der Farbenphotographie werden sehr häufig Pyrazolone als Farbkuppler verwendet, die mit Derivaten des p-Phenyldiamins unter Oxydation purpurne Azomethinfarbstoffe, z.B. (59), bilden.

Die Absorptionskurve dieser Pyrazolon-Farbstoffe zeigt aber außer dem erwünschten Hauptmaximum [(59): 530 m $\mu$ ] noch ein sehr unerwünschtes Nebenmaximum im blauen Spektralbereich [(59): 450 m $\mu$ ]. Dieses Nebenmaximum bedingt eine Farbverfälschung.



Mit den Pyrazolo[1,5-a]benzimidazolen wurden nunmehr Farbkuppler gefunden, welche die an eine Purpurkomponente gestellten Anforderungen in nahezu idealer Weise erfüllen und deren Azomethinfarbstoffe mit p-Phenyldiamin-Derivaten keine Nebenabsorption mehr aufweisen (siehe Abbildung 1).

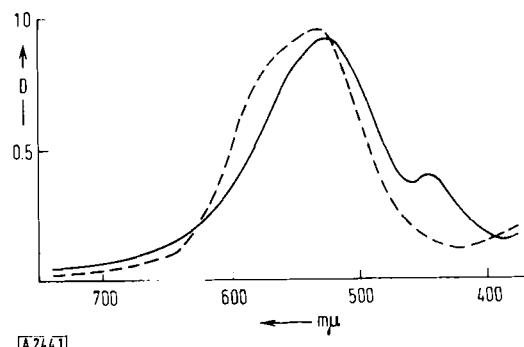


Abb. 1. Absorptionskurven des Pyrazolon-Farbstoffes (59) (—) und eines Pyrazolobenzimidazol-Farbstoffes (---)

Die Pyrazolo[5,1-b]chinazolone können als Farbkuppler für das blaugrüne Teilfarbenbild verwendet werden.

Wertvolle Azofarbstoffe, vor allem Metallkomplexfarbstoffe und nachalkylierte basische Farbstoffe, lassen sich mit Pyrazolo[1,5-a]benzimidazolen und Pyrazolo[5,1-b]chinazolonen herstellen.

Schließlich sei auf die starke rotblaue, blaue oder blau-grüne Fluoreszenz vieler Derivate des Pyrazolo[3,4-b]chinolins hingewiesen.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [A 244]