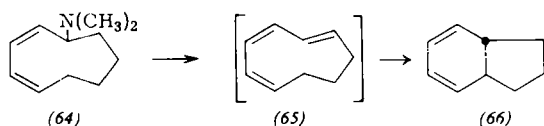


c) Das valenzisomere System Cyclonona-1.3.5-trien/
Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien

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.



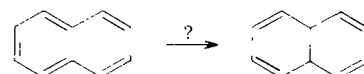
Nach Alder und Dortmann [67] entsteht beim Hofmann-Abbau des α -Desdimethyl-homogranatenins (64) (beide Doppelbindungen cis-konfiguriert) primär cis-cis-trans-Cyclonona-1.3.5-trien (65), das aber sogleich unter intracyclischer Diensynthese in das stabilere bicyclische Isomere, das trans-Bicyclo[4.3.0]nona-2.4-dien (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-Divinyl-cycloalkane.

Ähnlich dem Cyclononatrien und Cyclononatetraen scheinen Zehnringspolyene mit drei und mehr konjugierten Doppelbindungen sehr unbeständige Verbindungen zu sein [68]. Von diesen noch unbekannten Kohlenwasserstoffen verdient das Cyclodecapentaen als höheres Vinylloges des Benzols und Cyclooctatetraens 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 erkaufte 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.

Eingegangen am 14. August 1962 [A 235]

[68] Ein Cyclodecatrien ist vermutlich Zwischenprodukt bei der photochemischen Epimerisierung von Isodehydrocholesterin zum $\Delta^{6,8}$ -Koprastadienol: A. Windaus, L. Linser u. H. J. Eckhardt, Liebigs Ann. Chem. 534, 22 (1938); A. Windaus u. G. Zühlsdorff 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-

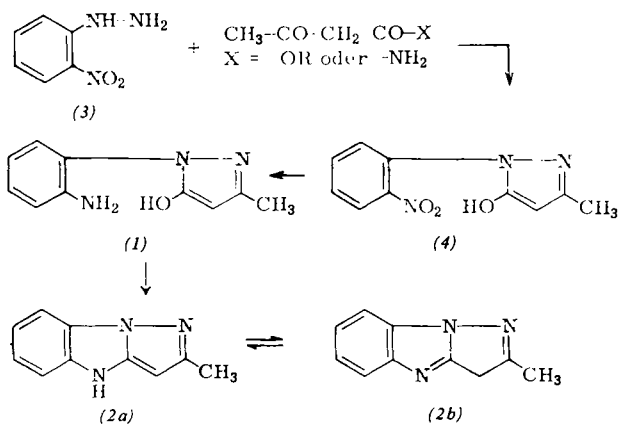
schien es uns von Interesse, Möglichkeiten zur Herstellung neuer o-kondensierter Pyrazole aus technisch leicht zugänglichen Verbindungen zu suchen. Die Ergebnisse dieser seit 1958 laufenden Untersuchungen sind in zahlreichen Patenten und Patentanmeldungen niedergelegt. Im folgenden sollen die wichtigsten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

B. Synthesen

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

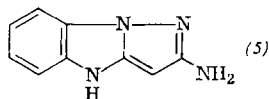
1. Herstellung aus 1-(2'-Aminophenyl)-pyrazol-5-onen (Methode A)

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 Heterocyclus 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 β -Ketosäureester-Komponente lassen sich viele verschieden substituierte Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole herstellen (siehe Tabelle 1). An Stelle von β -Ketosäureestern können auch die Iminoäther der Cyanessigsäureester eingesetzt werden, wobei man 2-Aminopyrazolo[1,5-a]benzimidazole (5) erhält.



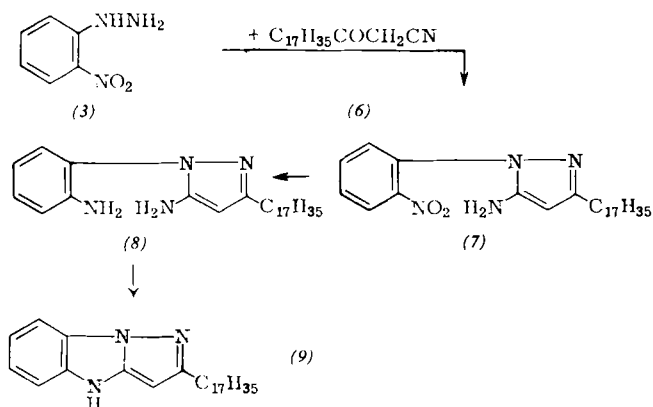
2. Herstellung aus 1-(2'-Aminophenyl)-5-aminopyrazolen [1] (Methode B)

1-(2'-Aminophenyl)-5-aminopyrazole, z.B. (8), die durch Kondensation von 2-Nitrophenylhydrazinen, z.B. (3), mit β -Keto- oder β -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, 7299² (1939), beschriebene Verbindung vom Schmelzpunkt 216–217 °C scheint nach unseren Untersuchungen kein Pyrazolo[1,5-a]benzimidazol zu sein.

[1] G. v. 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 β -Keto- oder β -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)

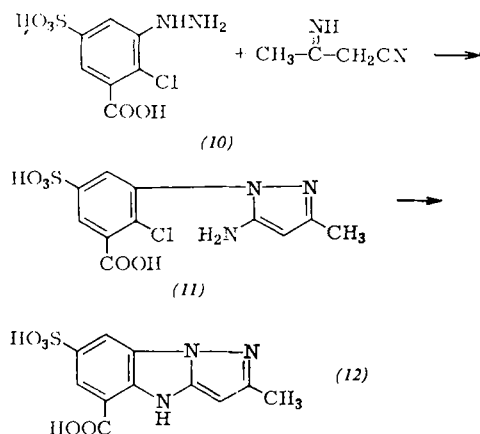
1-(2'-Chlorphenyl)-5-aminopyrazole, deren Chloratom durch o- oder p-ständige Substituenten reaktionsfähig ist, beispielsweise das aus 2-Chlor-3-carboxy-phenylhydrazin-5-sulfonsäure (10) und Diacetonitril zugäng-

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-trifluormethyl-	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.

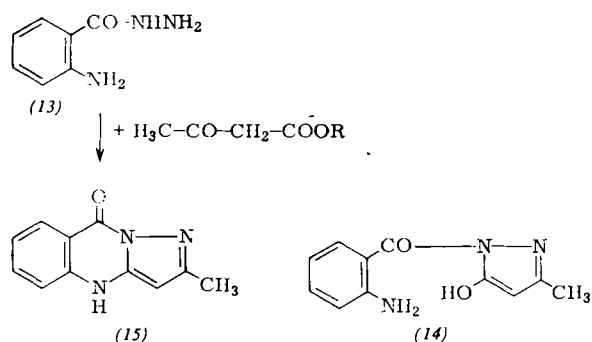
[2] Bearbeitet von Dr. H. G. Hanke.



II. Pyrazolo[5,1-b]chinazolinone

1. Herstellung aus aromatischen o-Aminocarbonsäure-hydraziden und β -Ketocarbonsäureestern

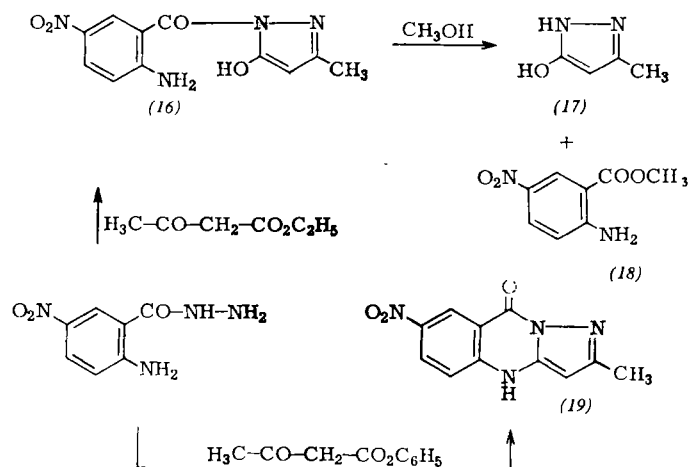
In Analogie zur Synthese des 2-Methylpyrazolo[1,5-a]benzimidazols (2) müßte sich durch intramolekulare Cyclisierung des 1-(2'-Aminobenzoyl)-3-methylpyrazolons (14) das 2-Methylpyrazolo[5,1-b]chinazolin (15) herstellen lassen. Zwar reagiert 2-Aminobenzoesäure-hydrazid (13) mit Acetessigester in Methanol bereits bei Raumtemperatur, aber man erhält nicht das 1-Acylpyrazolon (14), sondern sofort das gewünschte 2-Methylpyrazolo[5,1-b]chinazolin (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-Aminobenzoesäure, sondern mit allen nicht zu schwach basischen 2-Aminobenzoesäure-hydraziden, z.B. solchen, die am Benzolkern durch Halogen, Alkyl-, Alkoxy- oder Aminogruppen substituiert sind. Auch die Hydrazide der N-Alkyl-2-aminobenzoesäuren können verwendet werden.

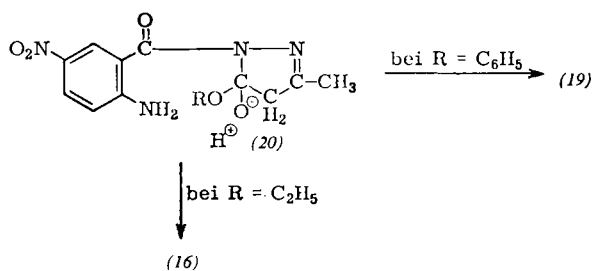
Acetessigester läßt sich durch andere β -Ketosäureester, z.B. Benzoylessigsäureester, Oxalessigsäureester, Acetondicarbonsäureester, α -Methyl-acetessigsäureester oder Cyclohexanon-2-carbonsäureester, oder auch durch Cyanessigsäureester ersetzen. Cyanessigsäureester liefert je nach den Reaktionsbedingungen 2-Amino- oder 2-Hydroxypyrazolo[5,1-b]chinazolinone.

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



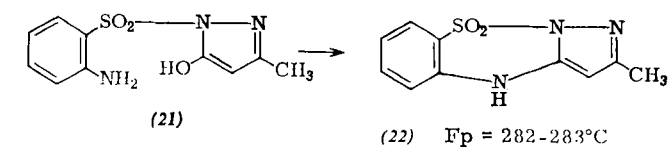
Auch die Hydrazide schwach basischer 2-Aminobenzoesäuren lassen sich zu Pyrazolo[5,1-b]chinazolinonen, z. B. (19) umsetzen, wenn man statt des Äthylesters der Acetessigsäure den Phenylester verwendet. Die Kondensation gelingt dann glatt beim Verrühren der Komponenten in wäßriger Suspension. Ein Zusatz von Alkali erübrigt 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]chinazolinonen 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 ersteren 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'-Aminobenzoyl)-3-methylpyrazol-5-ons (21) zum Pyrazolo[5,1-b]benzo-1,2,4-thiadiazin-S-dioxyd (22) [3]:

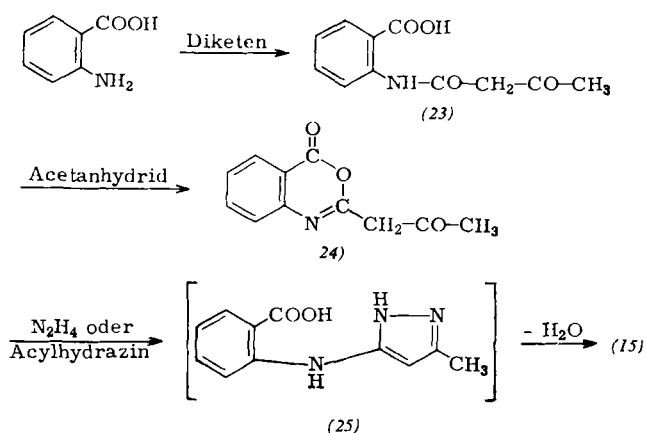


[3] Bearbeitet von Dr. H. G. Hanke.

2. Herstellung aus 2-Acetyl-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 Herstellungweise. Ausgangsverbindungen sind die o-Amino-arylcarbon-säuren, die Herstellung ihrer Hydrazide erübrigt sich also. Die Reaktion sei am Beispiel der 2-Amino-benzoe-säure erläutert.

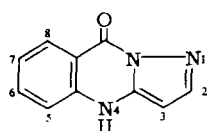
Das aus 2-Aminobenzoesäure und Diketen in Eisessig oder Tetrachlorkohlenstoff leicht zugängliche Acetoacetyl-Derivat (23) wird beispielsweise mit Acetanhydrid dehydratisiert, und man isoliert in vorzüglichen Ausbeuten das 2-Acetyl-3,1-benzoxazinon (24). Dieses reagiert mit Hydrazinhydrat – wahrscheinlich über die Zwischenstufe (25) – zum 2-Methyl-pyrazolo[5,1-b]chinazolone (15). Man kann diese Synthese als „Eintopfverfahren“ ohne Isolierung von (23) und (24) aus-führen; 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]chinazolone	Fp [°C]	Methode [*]	Ausb. [%]
2-Methyl-	360 (Zers.)	I	87
		II	90
		III	90
2,4-Dimethyl-	243–244	I	90
2-Methyl-4-cyanäthyl-	257 (Zers.)	II	85
2-Methyl-4-diäthylaminoäthyl	122–124	II	93
2-Methyl-4-phenyl	243–245	II	75
2-Phenyl-	> 337–338	I	50
2-(4'-Nitrophenyl)-	380 (Zers.)	I	68
2-(3'-Nitrophenyl)-	375 (Zers.)	I	62
2-(3'-Nitrophenyl)-8-chlor	400 (Zers.)	I	58
2-(4'-Methoxyphenyl)-	330 (Zers.)	I	69
2-Heptadecyl-	131–133	I	80
2-Äthoxycarbonyl	280 (Zers.)	I	35
2,3-Dimethyl-	325 (Zers.)	I	85
2,3-Tetramethylen-	239–241	I	80
2-Methyl-8-chlor-	370 (Zers.)	I	65
2-Methyl-6-chlor-	360 (Zers.)	II	75
2-Methyl-6-nitro-	310 (Zers.)	II	40
2-Methyl-6-amino-	360–363 (Zers.)	I	70
2-Methyl-5-carboxy-	> 380	II	68
		III	77
2-Methyl-7-sulfo-	> 380	II	60
2-Methyl-6,7-benzo-	340	II	80
2-Amino-	250 (Zers.)	IV	60
2-Hydroxy-	370 (Zers.)	IV	70
2-Hydroxy-6-amino-	320 (Zers.)	IV	60
	> 380	II	70
	> 380	II	55

[*] Methode I: 2-Aminobenzoesäure-hydrazid + β -Ketocarbonsäureäthylester

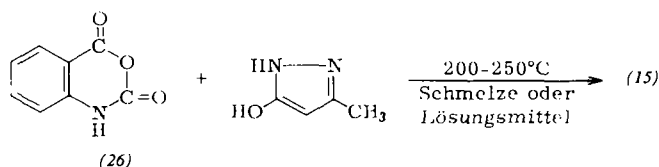
Methode II: 2-Aminobenzoesäure-hydrazid + Acetessigsäure-phenylester

Methode III: 2-Acetyl-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].

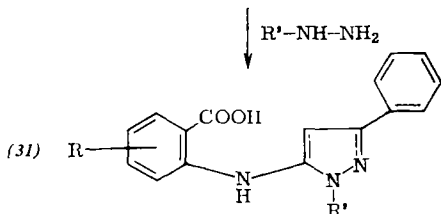
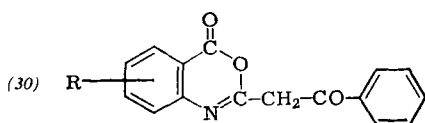
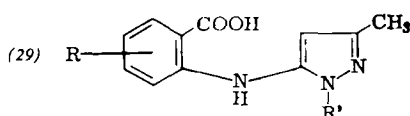
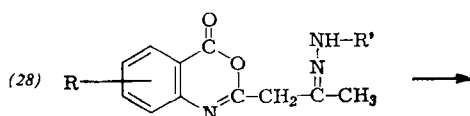
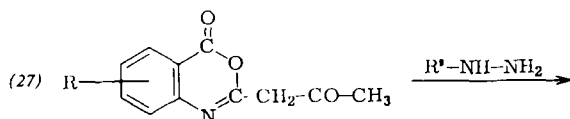


Die nach den beschriebenen Verfahren hergestellten Pyrazolochinazolone zeigt Tabelle 2 (s. S. 842).

III. Pyrazolo[3,4-b]chinoline

1. Herstellung der als Ausgangsmaterialien benötigten 5-(2'-Carboxyarylamino)-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'-carboxyarylamino)-pyrazole (29).



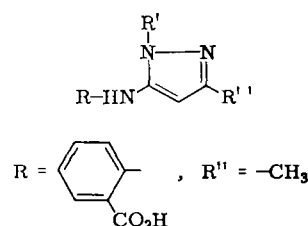
[4] Kondensationen von Isatosäureanhydrid mit Pyrrolidon zum Pyrrolido[2,1-b]chinazolon, mit Piperidon zum Piperido[2,1-b]chinazolon und mit 2-Hydroxy-pyridin zum Pyrido[2,1-b]chinazolon beschrieben E. Späth u. N. Platzer, Ber. dtsh. chem. Ges. 68, 2221 (1935) sowie E. Späth u. F. Kuffner, ibid. 71,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

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

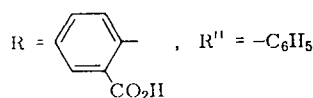
Tabelle 3. Einige synthetisierte 5-(2'-Carboxyarylamino)-pyrazole


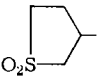


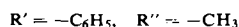
R'	Fp [°C]	Ausb. [%]
	214	78
	217	96
	179	60
	275	68
	> 350	78
	212	60
	232	83
	200	70
	272	80

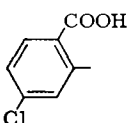
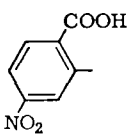
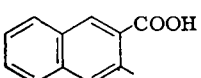
(Fortsetzung der Tabelle 3 auf Seite 844)

(Fortsetzung von Tabelle 3)

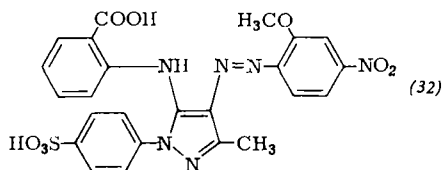


R'	Fp [°C]	Ausb. [%]
	181	90
	200	91



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

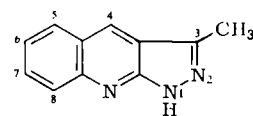
Am Rande sei bemerkt, daß die 5-(2'-Carboxyphenylamino)-pyrazole mit Diazoniumsalzen, wenn auch sehr langsam, kuppeln und durch salpetrige Säure nitrosiert werden. Die Nitrosoverbindungen geben bei der Reduktion mit Eisen Amine, die selbst in alkalischer Lösung gegen Sauerstoff nur wenig empfindlich sind. Sie lassen sich diazotieren, die Diazoniumverbindungen kuppeln aber nur mit ganz energischen Kuppelungskomponenten, 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.



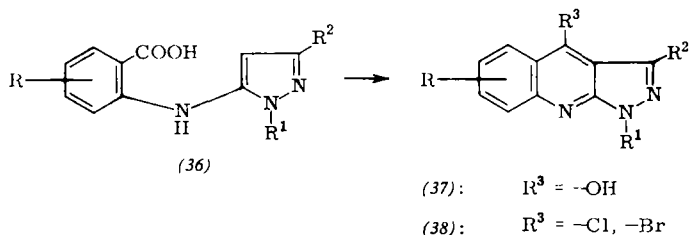
2. Ringschluß der 5-(2'-Carboxyaryl-amino)-pyrazole

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- [5,6]	282—283	95
1-(3'-Nitrophenyl)-4-hydroxy-	311—312	93
1-(4'-Sulfophenyl)-4-hydroxy-	> 360	84
1-Methyl-4-hydroxy-	347—348	96
1-(Thiacyclopent-1'-yl-3'-dioxyl)-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-(β-Chloräthyl)-4-chlor-	165	96
1-Cyclopentyl-4-chlor-	102—103	93
1-(Thiacyclopent-1'-yl-3'-dioxyl)-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'-dioxyl)-7-chlor-sulfonyl-4-chlor-	210	83



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 Phosphoroxchlorid 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

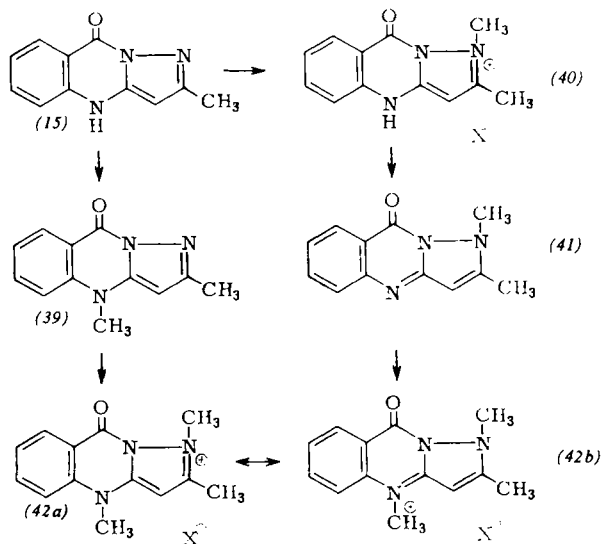
I. Alkylierung

In die Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole und Pyrazolo[5,1-b]chinazoline lassen sich stufenweise zwei Alkylreste einführen, deren Stellung bei den Pyrazolo[5,1-b]chinazolinen 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.

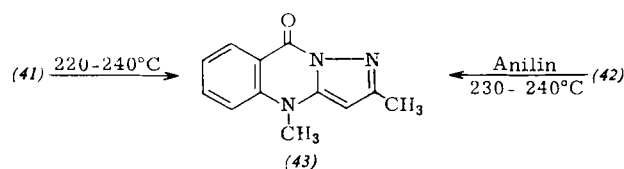
tionsbedingungen entstehen aus (15) jeweils ausschließlich die Monoalkylierungsprodukte (39) oder (40). Die Einführung des zweiten Alkylrestes gelingt bei (40) nur über (41). Die zweifach alkylierten Produkte haben die gleiche Struktur und sind mesomere Verbindungen, (42a) und (42b).



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.

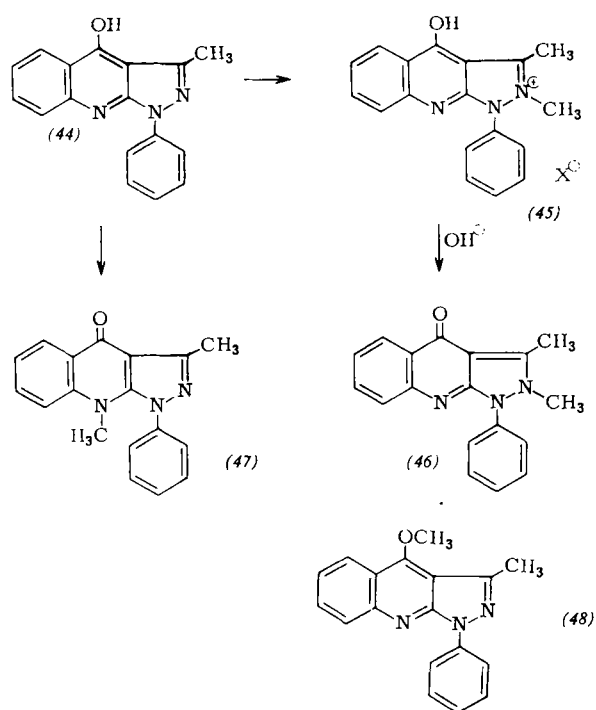
Sowohl 1,2-Dimethyl- als auch 1,2,4-Trimethylpyrazolo[5,1-b]chinazolon, (41) und (42), lagern sich oberhalb 220 °C (41) oder beim Kochen mit Anilin (42) in das 2,4-Dimethylpyrazolo[5,1-b]chinazolon (43) um. [(41) bildet mit Anilin ein beständiges Anilid, das nicht zu (43) weiterreagiert; siehe unten.]



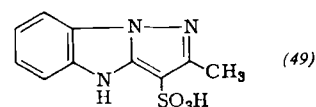
4-Hydroxypyrazolo[3,4-b]chinoline, z.B. (44), werden durch Dimethylsulfat oder p-Toluolsulfonsäure-methylester vermutlich in 2-Stellung, z.B. zu (45), alkyliert. Diese Verbindungen geben in wässriger Lösung mit Alkali Verbindungen des Typs (46). In wäßrig-alkalischer Lösung erhält man aus (44) die am Chinolin-Stickstoff alkylierte 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.



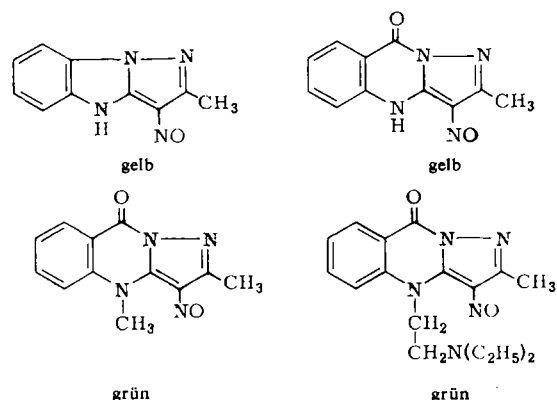
Auch Pyrazolo[5,1-b]chinazolone werden zunächst am Pyrazolring an C-3 sulfoniert. Bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure und höherer Temperatur werden



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

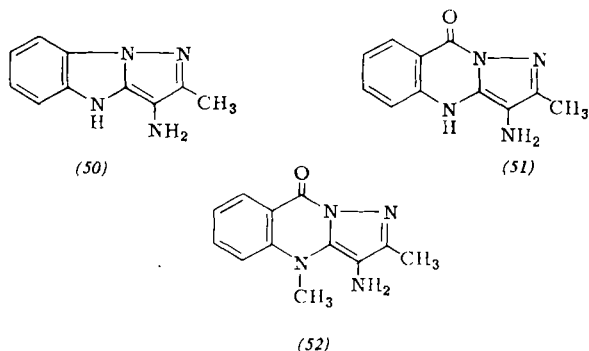
Salpetrige Säure nitrosiert die Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole und Pyrazolo[5,1-b]chinazolone in saurer Lösung an C-3. Am Benzimidazol- oder Chinazolone-Stickstoff unsubstituierte Typen geben gelbe, die anderen grüne Nitrosoverbindungen.



Verbindungen, die am Pyrazol-Stickstoff alkyliert 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 Nitroverbindungen 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.



Die 3-Aminopyrazolo[1,5-a]benzimidazole, z. B. (50), und die 3-Aminopyrazolo[5,1-b]chinazolone, z. B. (51) und (52), können normal diazotiert werden. Die Diazoniumverbindungen von (50) und (51) kuppeln nur träge mit z. B. Naphtholsulfonsäuren; die Azofarbstoffe bilden mit Kupfersalzen Komplexe. Die Diazoniumverbindungen von (52) und analog gebauten Verbindungen kuppeln mit Naphtholen ähnlich schnell wie Benzoldiazoniumsalze.

IV. Nitrierung

Pyrazolo[5,1-b]chinazolone werden – wenn sie an C-3 nicht substituiert sind – in 80- bis 100-proz. Schwefelsäure bei –5 bis 0 °C mit der berechneten Menge Mischsäure an C-3 nitriert. Ist die 3-Stellung beispielsweise durch Sulfogruppen besetzt, so wird unter bestimmten Bedingungen der Benzolkern nitriert, und zwar an C-7 oder – wenn dort bereits ein Substituent steht – an C-5.

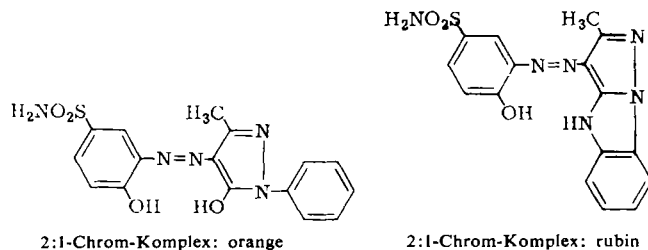
Alle Nitroverbindungen können nach üblichen Methoden zu den Aminen reduziert werden. Die 3-Amino-Verbindungen sind bereits als Reduktionsprodukte der 3-Nitroso-Verbindungen beschrieben worden. Verbindungen mit 5- oder 7-ständiger Aminogruppe sind in alkalischer Lösung ebenfalls äußerst empfindlich gegenüber Sauerstoff. Ihre Diazoniumsalze kuppeln mit Naphtholen ebenso träge wie die der 3-Amino-Verbindungen.

Zu erwähnen ist, daß Aminopyrazolo[5,1-b]chinazolone mit freier 3-Stellung durch salpetrige Säure gleichzeitig diazotiert und nitrosiert werden.

V. Kupplung

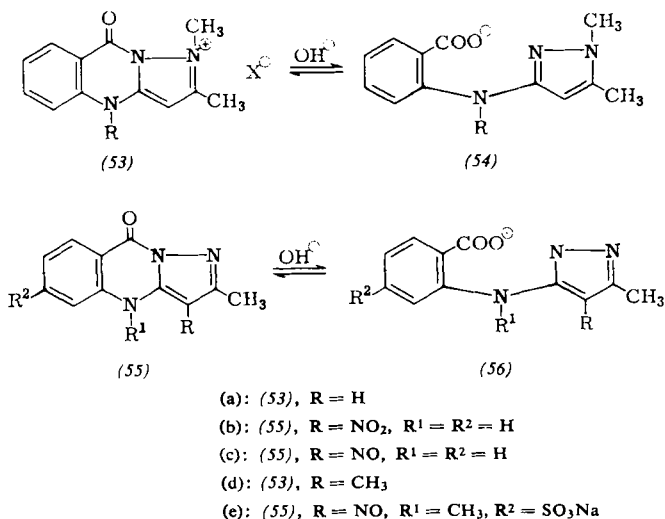
Pyrazolo[1,5-a]benzimidazole und Pyrazolo[5,1-b]chinazolone sowie ihre 3-Sulfonsäuren sind in der Lage, an C-3 mit Diazoniumsalzen isocyclischer und heterocyclischer Amine unter Bildung von Azofarbstoffen, mit Derivaten des p-Phenylendiamins unter Bildung von Azomethinfarbstoffen zu kuppeln. Die Sulfogruppe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

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.

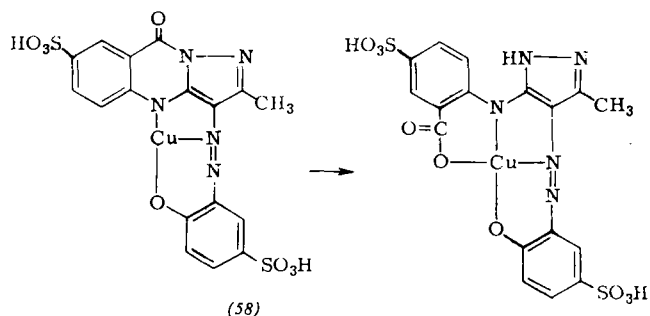
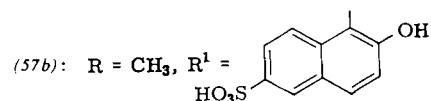
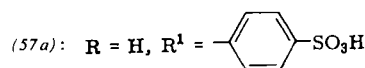
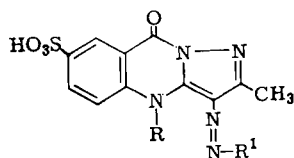
Die Carbonsäure (54a) läßt sich bei vorsichtigem Ansäuern ihrer alkalischen Lösung in der Kälte rein isolieren. In der Hitze und bei starker saurer Reaktion wird sie – wie alle Produkte vom Typ (54) oder (56) – unter Ringschluß in das Ausgangsmaterial (53a) übergeführt.

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

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 Azofarbstoffen, die sich vom Pyrazolo[5,1-b]chinazolon herleiten. Während (57a) gegen Alkali beständig ist, gehen (57b) und (58) in siedender Sodalösung in Produkte mit geöffnetem Chinazolon-Ring über, die sich papierchromatographisch erkennen lassen.



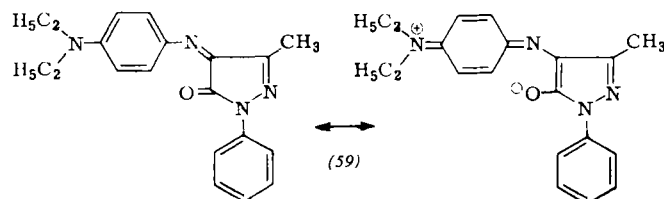
VII. Austausch des Chloratoms in 4-Chlorpyrazolo[3,4-b]chinolinen

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-Phenylendiamins unter Oxydation purpurne Azomethinfarbstoffe, z. B. (59), bilden.

Die Absorptionskurve dieser Pyrazolon-Farbstoffe zeigt aber außer dem erwünschten Hauptmaximum [(59): 530 m μ] noch ein sehr unerwünschtes Nebenmaximum im blauen Spektralbereich [(59): 450 m μ]. 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-Phenylendiamin-Derivaten keine Nebenabsorption mehr aufweisen (siehe Abbildung 1).

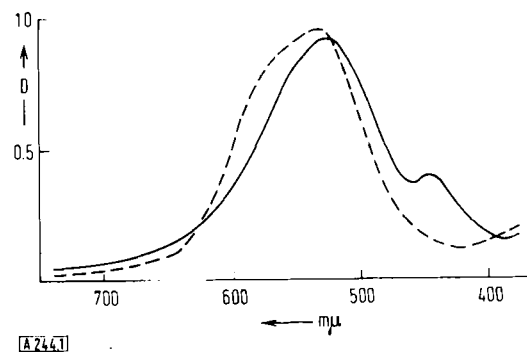


Abb. 1. Absorptionskurven des Pyrazolon-Farbstoffes (59) (—) und eines Pyrazolobenzimidazol-Farbstoffes (---)

Die Pyrazolo[5,1-b]chinazolone können als Farbkuppler für das blaugüne 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 blaugüne Fluoreszenz vieler Derivate des Pyrazolo[3,4-b]chinolins hingewiesen.

Eingegangen am 16. Mai 1962 [A 244]