

OTTO NEUNHOEFFER, GERD ALSDORF
und HENRI ULRICH

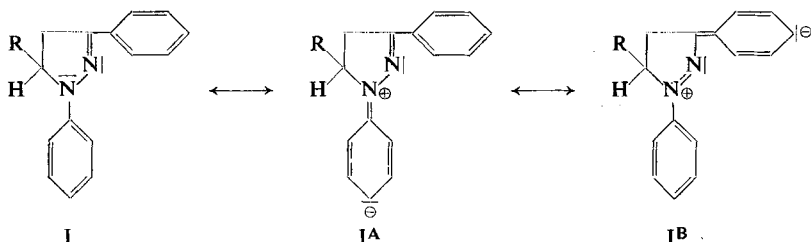
Hyperkonjugation und Fluoreszenzverhalten¹⁾

Aus dem II. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin

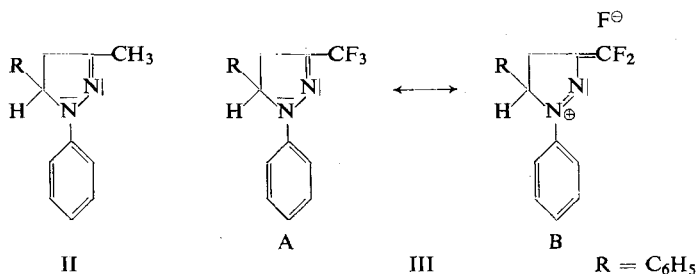
(Eingegangen am 16. Oktober 1958)

3-Methyl- und 3-Trifluormethyl-1.5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin zeigen ein Fluoreszenzverhalten, aus dem sich einwandfrei Hyperkonjugation ergibt. Solvatochromieerscheinungen lassen auf ein Nebeneinanderwirken von Polarisierung und echter Hyperkonjugation schließen.

In einer früheren Mitteilung²⁾ wurde gezeigt, daß bei Δ^2 -Pyrazolinen, die in 1- und 3-Stellung aromatische Substituenten tragen (I), die Ausbildung eines sich über das ganze Molekül erstreckenden Resonanzsystems nicht möglich ist, wenn nicht geeignete Faktoren — z. B. polare Lösungsmittel — Grenzzustände, wie z. B. I^A bzw. I^B, anteilig werden lassen. Hierdurch wird die Resonanzsperre am Stickstoffatom in 1-Stellung aufgehoben. Das Teilsystem des aromatischen Restes an diesem Stick-



stoffatom allein bewirkt keine Fluoreszenz im sichtbaren Gebiet; das 1.5-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin zeigt in reinem Zustand keine Fluoreszenz³⁾. Ein aromatischer Rest in 3-Stellung führt infolge der zu ihm konjugierten C=N-Doppelbindung zu blauer Fluoreszenz, die auch bei in 1- und 3-Stellung aromatisch substituierten Pyrazolinen



¹⁾ Aus der Dissertat. H. ULRICH, Humboldt-Univ. Berlin 1954; Diplomarbeit G. ALSDORF, Humboldt-Univ. Berlin 1957.

²⁾ O. NEUNHOEFFER und H. ULRICH, Chem. Ber. **88**, 1123 [1955].

³⁾ O. NEUNHOEFFER und D. ROSAHL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57**, 83 [1953].

in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet wird. Wir waren daher überrascht, als wir beim 3-Methyl-1.5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (II) eine deutliche Fluoreszenz beobachteten. Auf Grund deren gelbgrüner Farbe in polaren Lösungsmitteln muß man auf ein über den Phenylrest in 1-Stellung hinaus wesentlich verlängertes Elektronensystem schließen. Dies ist nur möglich, wenn unter dem Einfluß der Methylgruppe Grenzzustände, ähnlich I^B, anteilig werden, d. h., wenn ein Hyperkonjugationseffekt wirksam wird. Diese Überlegung gewann an Beweiskraft, da beim 3-tert. Butyl-1.5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin⁴⁾ keine Fluoreszenz gefunden wurde. Die Farbe der Fluoreszenz bei II in polaren Lösungsmitteln weist auf einen echten Hyperkonjugationseffekt hin und nicht nur auf eine induktive Einwirkung, die von der Methylgruppe als negativierendem Substituenten ausgeht. Wir sehen in dem Fluoreszenzverhalten von II einen sehr schönen experimentellen Beweis für die Hyperkonjugation. Im festen Zustand und in unpolaren Lösungsmitteln fluoresziert II mit blauer Farbe. Der Einfluß der Methylgruppe scheint sich hier eher auf einen Polarisierungseffekt zurückführen zu lassen. Ein weiterer Beitrag mußte sich durch die Synthese eines 1-Phenyl-3-trihalogenmethyl-pyrazolins ergeben. Ein Hyperkonjugationseffekt ist bei der Trichlormethylgruppe kaum zu erwarten. Dagegen ist ein derartiger Effekt in gewissen Fällen bei der Trifluormethylgruppe gefunden worden. Die Synthese der Trichlormethylverbindung gelang uns nicht, da das als Zwischenprodukt benötigte, von uns erstmalig dargestellte Trichlormethyl-styryl-ke-ton, so empfindlich gegen alkalische Reagenzien ist, daß sogar eine Umsetzung mit dem schwach basischen Phenylhydrazin im Sinne einer Hydrason- bzw. Pyrazolinbildung nicht möglich ist. Dagegen konnten wir das 3-Trifluormethyl-1.5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (III) herstellen. Es zeigt in stark polaren Lösungsmitteln eine ähnliche gelbgrüne Fluoreszenz wie die entsprechende Methylverbindung. Wir glauben daher, auch hier einen Hyperkonjugationseffekt annehmen zu müssen und bedienen uns zur Formulierung desselben eines analogen Bildes III^B, wie es D. ROBERTS, R. L. WEBB und E. A. McELHILL⁵⁾ für das *p*-Trifluormethyl-dimethylanilin gegeben haben. Von diesen Autoren wurde die Hyperkonjugationsformulierung durch Dipolmessungen gestützt. Als kristallisierte Substanz und in schwach polaren Lösungsmitteln zeigt III dagegen blaue Fluoreszenz in Übereinstimmung mit II. Unsere Überlegungen werden auch durch Untersuchungen an den Absorptionsspektren zahlreicher Pyrazolinderivate gestützt⁶⁾, auf die hier jedoch nicht im einzelnen eingegangen werden soll.

Die Darstellung des Trichlormethyl-styryl-ke-ton gelang mit mäßiger Ausbeute nur durch Umsetzung von Distyrylcadmium mit Trichloracetylchlorid. Der Versuch, Trichloracetonitril, Trichloroessigester oder auch Trichloroessigsäure mit Styrylmagnesiumbromid umzusetzen, führte nicht zu dem gewünschten Produkt. Die Oxidation von Trichlormethyl-styryl-carbinol, das aus Zimtaldehyd und Chloroform in Gegenwart von Kaliumhydroxyd bei der Verwendung von Methylal als Lösungsmittel in günstiger Weise dargestellt werden kann, gelang weder mit Chromsäure, noch nach dem Oppenauerschen Verfahren. Auch die Kondensation von Trichlor-

4) Dargestellt nach K. AUWERS und H. VOSS, Ber. dtsch. chem. Ges. **42**, 4412 [1909].

5) J. Amer. chem. Soc. **72**, 408 [1950].

6) Diplomarbeit G. ALSDORF, Humboldt-Univ. Berlin 1957; Dissertat. CHR. v. KLEIST, Humboldt-Univ. Berlin 1958.

aceton mit Benzaldehyd erwies sich als nicht durchführbar. Zur Konstitutionsermittlung wurde das in weißen Blättchen kristallisierende Trichlormethyl-styryl-keton der Haloformspaltung unterworfen, wobei Zimtsäure isoliert wurde.

Trifluormethyl-styryl-keton gewannen wir durch Umsetzung von 3 Moll. Styrylmagnesiumbromid mit einem Mol. Trifluoressigsäure in Analogie zu einem von A. SYKUS, I. C. TATLOW und C. R. THOMAS⁷⁾ bzw. K. T. DISHART und R. LEVINE⁸⁾ aufgeklärten Reaktionsschema in ca. 40-proz. Ausbeute. Als Nebenprodukt erhält man in geringer Menge Trifluormethyl-distyryl-carbinol. Diese Ausbeuten werden nur erreicht, wenn durch entsprechende Versuchsbedingungen die Bildung der Grignard-Verbindungen aus Bromstyrol einwandfrei verläuft.

Die Umsetzung des Trifluormethyl-styryl-ketons mit Phenylhydrazin wurde unter Versuchsbedingungen vorgenommen, die zur sofortigen Cyclisierung des als Zwischenprodukt zu formulierenden Phenylhydrazons zum 3-Trifluormethyl-1.5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (III) führten. Die Dehydrierung mittels Bleitetraacetats ergab das 3-Trifluormethyl-1.5-diphenyl-pyrazol.

In analoger Weise wurde mit *p*-Brom-phenylhydrazin das 3-Trifluormethyl-1-[4-brom-phenyl]-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin dargestellt. Dieses zeigt in festem Zustand in Äther und in Dioxan blaue, in Methanol gelbgrüne Fluoreszenz. Beim Vorliegen schwach polarer Lösungsmittel scheint auch hier der eigentliche Hyperkonjugationseffekt der Trifluormethylgruppe in einen reinen Polarisierungseffekt überzugehen. Bei der Umsetzung des Trifluormethyl-styryl-ketons mit *p*-Nitro-phenylhydrazin ist die Pyrazolinbildung so weit erschwert, daß das Phenylhydrazon isoliert werden kann.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

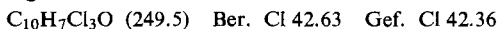
Styrylmagnesiumbromid: 11 g Magnesiumspäne, 100 ccm Äther, 10 g ω -Brom-styrol und ca. 0.2 g Jod werden auf dem Wasserbad zum Sieden erhitzt. Nach Einsetzen der Reaktion entfernt man die Heizquelle und läßt nach dem Zusatz von weiteren 100 ccm Äther 63 g Bromstyrol unter Rühren so langsam zutropfen, daß der Äther gerade am Sieden bleibt (ca. $2\frac{1}{2}$ Std.). Dann wird noch 20 Min. zum Sieden erhitzt und durch eine grobporige Fritte filtriert. Die Berechnung der Ausbeute an Grignard-Verbindung kann auf Grund des nicht umgesetzten Magnesiums erfolgen, da die Nebenreaktionen — Bildung von Diphenylbutadien und Phenylacetylen — nur $\frac{1}{2}$ Mol. Magnesium pro Mol. umgesetzten Bromstyrols verbrauchen. Ausb. ca. 70 % d. Th.

Trichlormethyl-styryl-keton: Zu einer Grignard-Lösung aus 55 g ω -Brom-styrol, 10 g Magnesium und 180 ccm Äther fügt man in Stickstoffatmosphäre unter Eiskühlung und unter starkem Rühren 20 g trockenes, feingepulvertes Cadmiumchlorid und erhitzt dann 20 Min. zum Sieden. Nach Entfernen der Heizquelle läßt man 38 g Trichloracetylchlorid so zutropfen, daß die Lösung am Sieden bleibt. Zur Vollendung der Reaktion wird noch 2 Std. zum Sieden erhitzt. Nach dem Aufarbeiten werden bei der Vakuumdestillation nach einem Vorlauf von Styrol und Phenylacetylen 2.3 g einer Fraktion von 164–180°/11 Torr gewonnen, die teilweise erstarrt. Nach dem Auflösen in der 4fachen Menge Methanol scheidet sich beim Abkühlen auf -10° Diphenylbutadien ab. Aus der Mutterlauge fällt man durch tropfenweise Zugabe ihres halben Vol. 50-proz. Methanols nadelförmige Kristalle vom

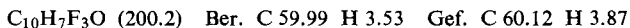
⁷⁾ J. chem. Soc. [London] 1956, 835.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 78, 2268 [1956].

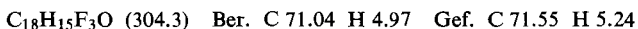
Schmp. 56–59°, die durch fraktionierte Sublimation bei 75°/0.02 Torr gereinigt werden. Schmp. 60°, Ausb. 0.4 g.



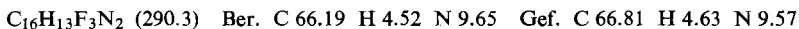
Trifluormethyl-styryl-ke-ton: Unter Stickstoff läßt man zu einer Grignard-Lösung aus 14 g Magnesiumspänen, 200 ccm Äther und 93 g ω -Brom-styrol bei 12–15° eine Lösung von 12.6 g *Trifluoressigsäure* in 25 ccm Äther unter Rühren zutropfen. Nach weiterem 2stdg. Erhitzen wird vorsichtig aufgearbeitet. Bei der Hochvakuumdestillation werden 8.5 g einer Fraktion vom Sdp._{0.3} 57° gewonnen, die bei Eiskühlung erstarrt und bei 16° schmilzt. Sdp.₂₀ 104°. n_D^{20} 1.5390.



Weiter können aus diesem Ansatz 2.8 g einer Fraktion vom Sdp._{0.3} 133° gewonnen werden, die aus einem Gemisch von *Diphenylbutadien* und *Trifluormethyl-distyryl-carbinol* besteht. Zur Trennung scheidet man mittels schwach verdünnten Methanols das *Diphenylbutadien* ab und sublimiert den Rückstand der Mutterlauge bei 100°/10 Torr. Feine weiße Nadeln vom Schmp. 33°, leicht löslich in Äthanol und Äther. Ausb. 1.5 g (4.5 % d. Th.).

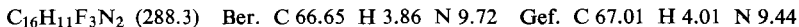


3-Trifluormethyl-1.5-diphenyl- Δ^2 -pyrazolin (III): 1.25 g *Trifluormethyl-styryl-ke-ton* und 0.66 g *Phenylhydrazin* werden in 4 ccm Eisessig 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten kristallisieren 0.98 g *III* aus. Durch Zugabe von 2 ccm 50-proz. Äthanol zur Mutterlauge können weitere 0.24 g abgeschieden werden. Aus Äthanol Schmp. 112.5°; leicht löslich in Äther und Benzol. Ausb. 1.22 g (67 % d. Th.).

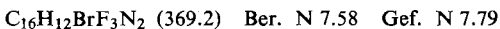


Fluoreszenz: In festem Zustand, in Äther und in Dioxan blau, in Methanol gelbgrün.

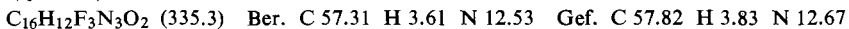
3-Trifluormethyl-1.5-diphenyl-pyrazol: 1.5 g *III* in 40 ccm Chloroform werden mit 3.5 g *Bleitetraacetat* versetzt. Wenn die Selbsterwärmung nachläßt, erhitzt man noch ca. 10 Min. zu gelindem Sieden, bis keine Fluoreszenz unter der UV-Lampe mehr sichtbar ist. Man filtriert vom Bleiacetat und nach Hydrolyse vom Bleidioxid ab. Nach dem Verjagen des Chloroforms kristallisiert man aus Äthanol um. Weiße Nadeln vom Schmp. 57°. Ausbeute 0.7 g (47 % d. Th.).



3-Trifluormethyl-1-[4-brom-phenyl]-5-phenyl- Δ^2 -pyrazolin: 0.6 g *p*-Brom-phenylhydrazin und 0.7 g *Trifluormethyl-styryl-ke-ton* werden in 8 ccm Eisessig 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Produkt kristallisiert aus Äthanol in feinen weißen Nadeln vom Schmp. 144°. Ausb. 0.7 g (59 % d. Th.). Fluoreszenz: In festem Zustand, in Äther und in Dioxan blau, in Methanol gelbgrün.



Trifluormethyl-styryl-ke-ton-[4-nitro-phenylhydrazon]: 1 g *Trifluormethyl-styryl-ke-ton* und 0.77 g *p*-Nitro-phenylhydrazin werden bei Raumtemperatur 2 Tage in 20 ccm Eisessig stehen gelassen. Es scheiden sich bronzefarbene Nadeln aus. Aus Äthanol Schmp. 204°, Ausb. 0.23 g (14 % d. Th.).



BERICHTIGUNG

Jahrg. 91 [1958], Heft 12, S. 2708, 2. Zeile lies: „ p_K^* -Wert“ statt „ p_H -Wert“;

ebenda S. 2709, untere Tabelle unter Meßwellenlängen lies: „ $\epsilon_{\text{BH}^\oplus}$ “ statt „ $\epsilon_{\text{PH}^\oplus}$ “.