

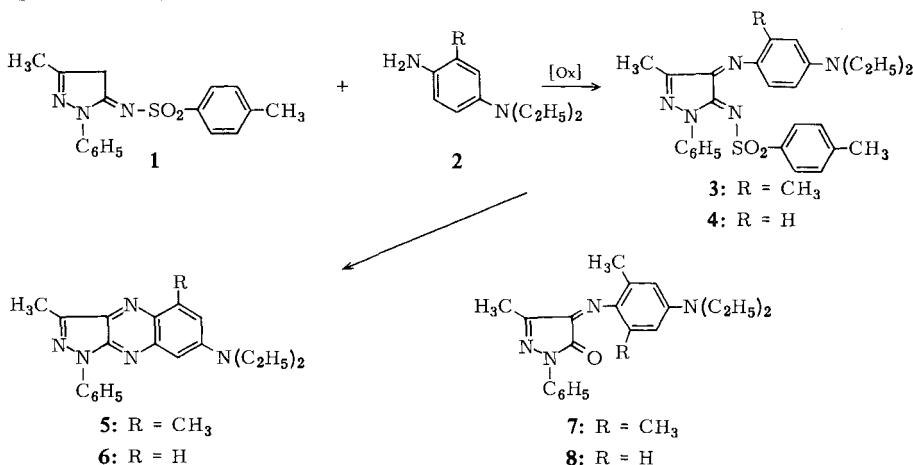
Hans H. Credner

Notiz über die Cyclisierung eines Azomethinfarbstoffs zu einem Pyrazolochinoxalin

Aus der Organisch-Chemischen Abteilung der Perutz Photowerke, München, Zweigniederlassung der Agfa-Gevaert AG

(Eingegangen am 1. April 1971)

Pyrazolone kuppeln mit *p*-Phenylendiaminen **2** in Gegenwart eines Oxydationsmittels zu purpurfarbenen Azomethinfarbstoffen. Daraus resultiert ihre Bedeutung als Farbkuppler in der Photographie¹⁾. Einen interessanten Sonderfall, bei dem die Reaktion nicht auf der Stufe des Azomethinfarbstoffs stehen bleibt, haben wir kürzlich bei 5-Tosylimino-pyrazolinen **1** beobachtet. Sie kuppeln zwar zunächst auch mit **2** zu Azomethinfarbstoffen, wie **3**, diese sind aber nicht purpurfarben, sondern blaugrün. Der nur in Lösung darstellbare Farbstoff ist jedoch instabil und geht langsam unter Abspaltung des Sulfinsäurerestes in einen gelben, stark fluoreszierenden Farbstoff **5** über. Schneller erfolgt der Ringschluß beim Erwärmen, spontan bei Zugabe von H-Ionen.



Die Farbstoffe **3** und **4** konnten nicht isoliert werden. Für die angegebene Konstitution spricht, daß das langwellige Absorptionsmaximum des Azomethinfarbstoffs **7** ebenso wie das von **3** bei 640 nm in Essigesterlösung liegt²⁾. Dagegen absorbiert **8** wie Pyrazolone allgemein bei etwa 520 nm. *Knott* und *Pauwels*³⁾ führen die bathochrome Verschiebung in **7** auf sterische Hinderung zurück. Durch Verdrehung der Doppelbindung zwischen dem Pyrazolonring und dem Azomethin-N-Atom wird ein Ausgleich der Bindungsordnung der beiden Brückenbindungen erreicht, was zu einem relativ energieärmeren Resonanzsystem und damit

¹⁾ *W. Pelz*, Farbkuppler in Mitteil. aus den Forschungslaboratorien der Agfa, Bd. III, S. 111, 1961.

²⁾ *R. L. Bent, G. H. Brown, M. C. Glesmann, D. P. Harnish, C. G. Tremmel und A. Weissberger*, Photogr. Science and Engineering **8**, 125 (1964).

³⁾ *E. B. Knott und P. J. S. Pauwels*, J. org. Chemistry **33**, 2120 (1968).

zu einer Absorptionsverschiebung nach längeren Wellen führt. Durch NMR-Untersuchung konnte nachgewiesen werden, daß der Benzolring aus dem Entwicklermolekül und der Pyrazolerring nicht coplanar sind. Da die 3-Methylsubstitution des 5-Imino-pyrazolins die *anti*-Konfiguration des *p*-Phenylendiaminteils zur Iminogruppe ebenso behindern dürfte wie *Pauwels* dies für Pyrazolone, wie z. B. **7** und **8**, durch NMR-Messungen nachgewiesen hat⁴⁾, und andererseits die 5-Tosyliminogruppe die *syn*-Form behindert, ist für den blau-grünen Farbstoff **3** eine starke Verdrehung des Chromophors anzunehmen. Dem entsprechend absorbiert der weniger verdrillte Farbstoff **4** bei 600 nm (in Essigesterlösung), also 40 nm kürzerwellig als **3**. Durch ESR-Messung konnte ausgeschlossen werden, daß **3** bzw. **4** eine radikalische Struktur besitzen.

Mit der Abnahme der Farbbanden der blau-grünen Azomethinfarbstoffe **3** bzw. **4** in Essigesterlösung entstehen neue Absorptionsbanden bei 450 und 410 nm (isosbestischer Punkt!). Aus den gelben, stark fluoreszierenden Lösungen wurden **5** bzw. **6** isoliert, deren Pyrazolochinoxalin-Struktur sich durch MS-Spektrum, Elementaranalyse und NMR-Spektrum ergab.

Der Ringschluß zum Pyrazolochinoxalin erfolgt unter Abspaltung von Sulfinsäure, wofür zwei Reaktionsmechanismen diskutiert werden können. Entweder bildet sich zunächst unter Abspaltung von Sulfinat ein Nitrenium-Kation, dessen Cyclisierung über einen elektrophilen Substitutionsmechanismus verstanden werden kann. Die Bildung einer Nitrenium-Zwischenstufe aus Sulfonimiden ist bisher nicht beschrieben worden⁵⁾. Oder es ist ein nucleophiler Substitutionsmechanismus vorstellbar, wie er auch für die alkalische Cyclisierung von Indaminen zu Azinen angegeben wurde⁶⁾. Wenn auch die saure Katalyse für den ersten Weg spricht, so wurden jedoch bisher keine weiteren Versuche zur Klärung des Reaktionsmechanismus unternommen.

Beschreibung der Versuche

5-*p*-Toluolsulfonylimino-3-methyl-1-phenyl-1*2*-pyrazolin (1): 17.3 g 5-Imino-3-methyl-1-phenyl-1*2*-pyrazolin (0.1 Mol) wurden in 100 ccm Pyridin mit 19 g *p*-Toluolsulfochlorid (0.1 Mol) 5 Stdn. bei 50° gerührt⁷⁾. Die Reaktionslösung wurde auf Eis/Salzsäure gegossen und das ausgefallene Produkt abgesaugt. Aus Äthanol Schmp. 206–208°, Ausb. 16.5 g (50%).

C₁₇H₁₇N₃O₂S (327.3) Ber. C 62.38 H 5.22 N 12.83 O 9.77 S 9.79
Gef. C 62.14 H 5.23 N 12.78 O 10.02 S 9.02

7-Diäthylamino-3,5-dimethyl-1-phenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]chinoxalin (5): Zu einer Mischung von 3.27 g (0.01 Mol) **1** in 150 ccm Essigester, 150 ccm währ. 10 proz. Natriumcarbonatlösung und 2.1 g *Kaliumpersulfat* (0.011 Mol) in 50 ccm Wasser wurden langsam 2.37 g 2-Amino-5-diäthylamino-toluol-hydrochlorid in 20 ccm Wasser getropft. 15 Min. wurde nachgerührt und dann solange 2*n* HCl zugetropft, bis die blau-grüne Farbe des Essigesters in gelb umgeschlagen war. Der Essigester wurde von der währ. Phase getrennt, abdestilliert und das Rohprodukt wiederholt aus Äthanol umkristallisiert. Schmp. 160°, Ausb. 1.6 g (50%).

C₂₁H₂₃N₅ (345.4) Ber. C 73.02 H 6.74 N 20.27 Gef. C 72.85 H 7.10 N 20.60

MS: 345, 330, 316, 302, 301, 274, 233, 232, 77 (CH 4 Varian MAT).

UV (Äthanol): 21300 (14800), 24800 (10600), 34000 (41000), 35300 (39000), 37700 (39600) cm⁻¹ (ε-Werte) (Zeiss-Spektralphotometer PM Q II).

⁴⁾ *P. J. S. Pauwels*, J. Amer. chem. Soc. **89**, 580 (1967).

⁵⁾ *P. T. Lansbury* in *W. Lwowski*, Nitrenes, Wiley-Interscience, New York 1970.

⁶⁾ *W. A. Schmidt, V. Tulagin, J. A. Sprung, R. C. Gunther, R. F. Coles* und *D. E. Sargent*, Ind. Engng. Chem. **45**, 1726 (1953).

⁷⁾ *H. Dorn, G. Hilgetag* und *A. Zubek*, Chem. Ber. **98**, 3357 (1965).

*7-Diäthylamino-3-methyl-1-phenyl-1*H*-pyrazolo[3,4-*b*]chinoxalin (6):* Herstellung wie bei **5**. Statt 2-Amino-5-diäthylamino-toluol-hydrochlorid wurde *4-Diäthylamino-anilin-hydrogen-sulfat* (**2**·H₂SO₄, R = H) verwendet. Aus Äthanol Schmp. 203°, Ausb. 1.4 g (43%).

C₂₀H₂₁N₅ (331.4) Ber. C 72.48 H 6.38 N 21.13 Gef. C 72.29 H 6.04 N 20.93

UV (Äthanol): 469, 411 nm (Beckman-Spektralphotometer DK 2).

Vor Zugabe der Salzsäure wurde eine Probe der jeweiligen blaugrünen Essigesterlösung dem Reaktionsgemisch entnommen und in einem Beckman-Spektralphotometer DK 2 ausgemessen.

Farbstoff **3**: λ_{max} 640 nm,

Farbstoff **4**: λ_{max} 600 nm (in Essigester).

Wiederholt man die Messung mehrmals, so kann die Umwandlung von **3** bzw. **4** in **5** bzw. **6** beobachtet werden.

[127/71]