

ZUR TAUTOMERIE VON O,O'-DIAMINO- UND O,O'-DIHYDROXY-AZOPYRAZOLFARBSTOFFEN

H. BALLI and H. RITTER†

Institut für Farbenchemie der Universität Basel, St. Johannisvorstadt 10, CH-4056 Basel, Switzerland

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet.

SUMMARY

The tautomerism of *o,o'*-disubstituted azopyrazole dyes **1**, **2** and **3** was investigated. A comparison of the ^1H -NMR-, IR-, RAMAN- and electronic absorption spectra of these compounds with analogous systems, whose acidic protons were replaced successively by the methyl group at various basic positions, proved that from the nine (15 for dye **3**) possible tautomeric structures only one dominates. It was thus found that **1** and **3** have the forms **1e** and **3c**, respectively, i.e. ketohydrazones rather than dihydroxy- and hydroxyaminoazo-compounds, whereas the title name of **2**, *o,o'*-diaminoazopyrazole (**2a**), describes its structure correctly.

The pK' -values of the hydrazones of **1** and its methyl derivatives have been compared with each other and similar ketohydrazones (**12** and **31**). It could be shown that the most acidic proton in **1** is at the 2-position of the pyrazolyl moiety with a pK' of 4.5, while those of the hydrazone-protons are between 7 and 11, dependent on the substituent at the hydrazone-nitrogen.

A detailed description of the syntheses of the title compounds and their derivatives is given.

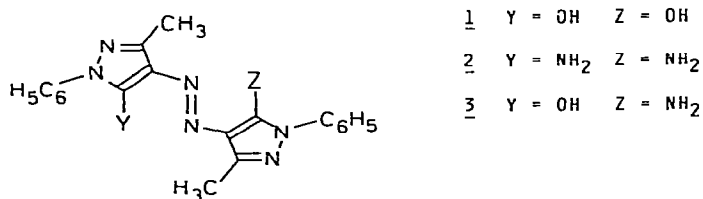
1. EINLEITUNG

Während Untersuchungen über die Lage des Tautomeriegleichgewichts bei Hydroxy- und Amino-substituierten aromatischen Azoverbindungen^{2,3,4,5} sowie bei Phenylazo-substituierten Heterocyclen^{6,7,8} bereits vorliegen, ist die

† Aus der Dissertation H. Ritter.¹

Frage der dominierenden tautomeren Form von *o,o'*-disubstituierten Azoheteroaromaten bisher erst bei *o,o'*-Dihydroxyazoisoxazolen⁹ geklärt worden. Es erscheint deshalb wünschenswert, die tautomeren Formen der Azopyrazole **1**, **2** und **3** zu ermitteln, um damit einen Beitrag zur Kenntnis der Azo-Hydrason-Tautomerie bei *o,o'*-disubstituierten Azoheterocyclen zu leisten.

Durch Diazogruppenübertragung können reaktive Methylenverbindungen in Azoverbindungen überführt werden. Hierbei sind Sulfonylazide¹⁰ nur in alkalischem Milieu anwendbar; die Verwendung der wesentlich elektrophileren Azidiniumsalze¹¹ ermöglicht die Diazogruppenübertragung auch im neutralen und sauren pH-Bereich. Unter Verwendung eines Azidiniumsalzes waren das *o,o'*-Dihydroxyazopyrazol **1**¹² und *o,o'*-Diamino-azopyrazol **2**¹³ bereits synthetisiert worden. In analoger Weise konnte *o*-Amino-*o'*-hydroxy-azopyrazol **3** hergestellt werden.



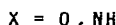
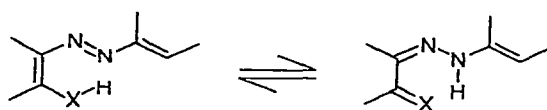
o,o'-Dihydroxyazoverbindungen sind meist recht schwache Säuren, da intramolekulare Wasserstoffbrücken mit der Azogruppe gebildet werden können. So findet man für 1-(2-Hydroxy-phenylazo)-2-naphthol und für 1-(5-Chlor-2-hydroxy-phenylazo)-2-naphthol pK_1 -Werte von 11.0 und 10.55.¹⁴ *o,o'*-Dihydroxyazo-pyrazol **1** ist eine wesentlich stärkere Säure (pK_1 : 4.5).

2. TAUTOMERIE *o,o'*-DISUBSTITUIERTER AZOPYRAZOLE

Im folgenden soll ein Ueberblick über die Tautomeriemöglichkeiten gegeben werden, die bei den *o,o'*-disubstituierten Azopyrazolen **1**, **2** und **3** gegeben sind. Hierbei werden auch die Methoden diskutiert, deren Anwendung den Nachweis von tautomeren Farbstoffstrukturen ermöglicht.

Ist in einer Azoverbindung *ortho*-ständig zur Azogruppe eine Hydroxygruppe (X=O) vorhanden, so besteht ein Gleichgewicht zwischen der Hydroxyazoform und der Ketonhydrasonform. Analog kann bei Vorhandensein einer *ortho*-ständigen Aminogruppe (X=NH) die Aminoazoform und die Ketiminhydrasonform vorliegen (vgl. Schema 1).

Die Azopyrazole **1**, **2** und **3** leiten sich von 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **4** bzw. 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol **5** ab. Für die Verbindungen **4** und



Schema 1

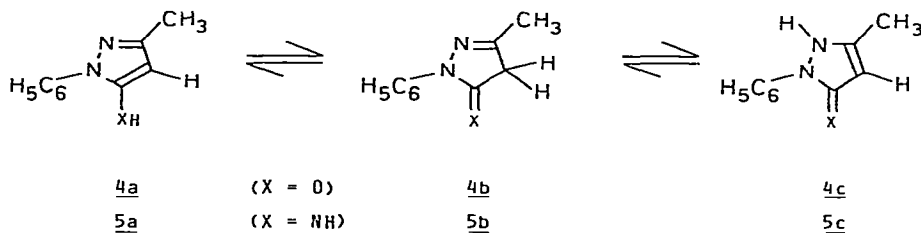
5 sind tautomere Formen möglich, die in Schema 2 abgebildet sind.¹⁵ Das Tautomeriegleichgewicht 4 ist bereits untersucht worden.¹⁶ Die Tautomerielage bei Verbindung 5 wird später diskutiert.

Aus der Kombination der Möglichkeiten der Azo-Hydrazone-Tautomerie und der Pyrazol-Tautomerie resultiert die Gesamtzahl potentieller Tautomeren der Azofarbstoffe 1, 2 und 3.

Spektroskopische Methoden können zum Nachweis einzelner Strukturelemente der möglichen Farbstoffstrukturen herangezogen werden.^{15,17} Die Infrarot-Spektroskopie ermöglicht es, Gruppen wie NH, OH, CH sowie C=O nachzuweisen.¹⁸ Symmetrische Azoverbindungen R—N=N—R sind durch ein typisches RAMAN-Spektrum gekennzeichnet.¹⁹ Durch Anwendung der ¹H-NMR-Spektroskopie ist es möglich, zwischen NH- und OH- sowie CH-Protonen zu unterscheiden.²⁰ Aus UV/VIS-Spektren sind Aussagen über Art und Ausdehnung des π -Elektronensystems möglich.²¹

Findet man bei Anwendung der IR-, RAMAN- und ¹H-NMR-Spektroskopie auf eine tautomeriefähige Verbindung Ergebnisse, die eindeutig auf eine bestimmte tautomere Form unter Ausschluss aller anderen Formen hinweisen, so ist damit das ausschliessliche Vorliegen dieser Form im Rahmen der Fehlergrenze bewiesen. Auch ein Gemisch von Tautomeren kann so nachgewiesen werden.

Ist die eindeutige Zuordnung der Messergebnisse nicht möglich, was dann eintreten kann, wenn die tautomeren Formen gemeinsame Strukturelemente aufweisen, so können durch Vergleich des UV/VIS-Spektrums mit den UV/VIS-Spektren von Derivaten der zu untersuchenden Verbindung weitere Informationen erhalten werden. Werden Verbindungen zum Vergleich



Schema 2

herangezogen, die anstelle tautomeriefähiger H-Atome Methylgruppen tragen, so tritt meist nur eine geringe Beeinflussung der Absorptionsspektren durch den Substituenten $-\text{CH}_3$ auf, wie Arbeiten anderer Autoren^{2,22} zeigen.

3. KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON 5,5'-DIHYDROXY-3,3'-DIMETHYL-1,1'-DIPHENYL-4,4'-AZOPYRAZOL **1**

3.1. Potentielle tautomere Formen

Für *o,o'*-Dihydroxyazopyrazol **1** sind die in Tabelle 1 aufgeführten potentiellen Tautomeren **1a–1i** in Betracht zu ziehen. Welche Formen im Tautomeriegleichgewicht vorliegen, sollte durch Anwendung geeigneter Methoden ermittelt werden.

Kann man auf unabhängigem Weg eindeutige Mono- und Di-methylderivate des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1** synthetisieren, so erhält man Modellsubstanzen, deren UV/VIS-Spektren zu Vergleichszwecken dienen können. Kennt man die IR-, RAMAN- und ^1H -NMR-Spektren der Derivate, ist es ferner möglich, allgemeine Aussagen über das spektroskopische Verhalten von Strukturelementen der potentiellen Tautomeren **1a–1i** zu treffen. Mit ihrer Hilfe können dann die spektroskopischen Daten von **1** interpretiert werden.

3.2. Konstitutionsaufklärung von Methylderivaten des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1**

Die Synthese der Methylderivate **6–9** des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1** wird später in dieser Arbeit beschrieben.

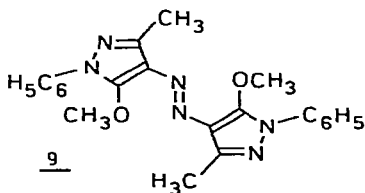
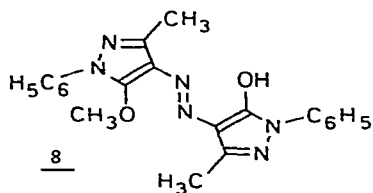
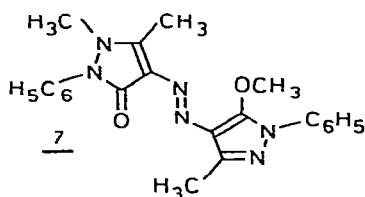
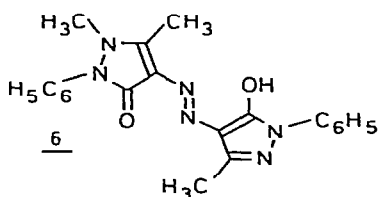
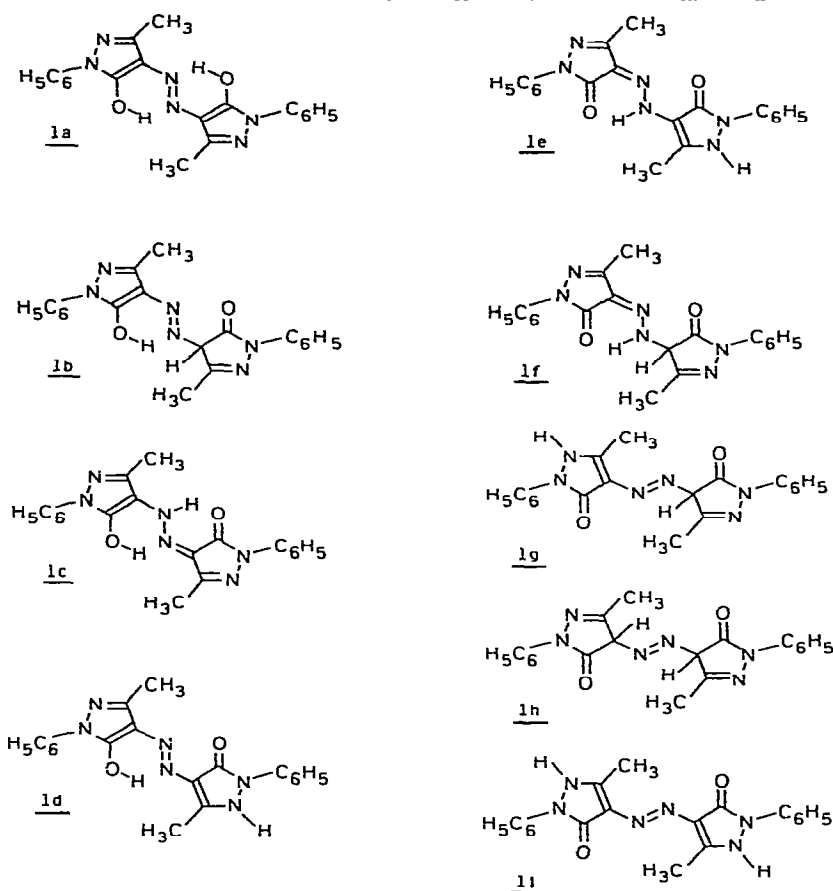


TABELLE 1
MÖGLICHE TAUTOMERE FORMEN DES *o,o'*-DIHYDROXYAZOPYRAZOLS 1 (ANALOGUE FORMEN FÜR 2 UND 3)



6 und **8** weisen noch ein tautomeriefähiges Proton auf, **7** und **9** stellen dagegen Dimethylderivate von **1** dar und sind nicht mehr tautomeriefähig.

Die vorliegenden tautomeren Strukturen der Monomethyl-derivative **6** und **8** sollten durch Vergleich der IR- und ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen **6–9** mit den Spektren von substituierten Pyrazolen bekannter Struktur ermittelt werden.

Durch Vermessen der beschriebenen Methyl-derivate wurden die in Tabelle 2 und 3 aufgeführten Daten aus den IR- und ^1H -NMR-Spektren erhalten. Zu

TABELLE 2
IR-DATEN SUBSTITUIERTER PYRAZOLONE UND EINIGER METHYLDERIVATE DES
o,o'-DIHYDROXYAZOPYRAZOLS 1

| Verbindung | $\nu\text{C=O}$ (cm^{-1}) | $\nu\text{C=N}$ (cm^{-1}) | Bemerkung |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|
| 6 | 1670 | 1600 ^a | KBr |
| 7 | 1650 | 1600 ^a | KBr |
| 8 | 1650 | 1615 | KBr |
| 9 | — | 1600 ^a | KBr |
| 4 | 1710 | 1615 | CHCl_3 ⁶ |
| 10 | 1710 | 1620 | CHCl_3 ⁶ |
| 11 | 1695 | 1625 | KBr |
| 12 | 1660 | 1600 ^a | KBr |

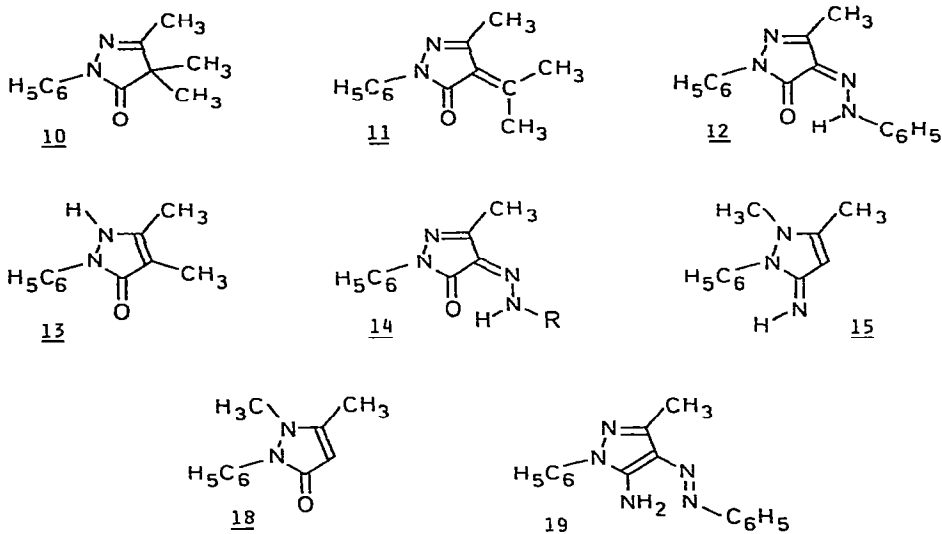
^a Anmerkung: Die Zuordnung ist wegen der aromatischen Ringschwingungen im Bereich zwischen 1600 und 1500 cm^{-1} bei 1-Phenyl-5-pyrazolonen⁶ unsicher.

TABELLE 3
¹H-NMR-DATEN SUBSTITUIERTER PYRAZOLONE UND EINIGER METHYLDERIVATE DES o,o'-
DIHYDROXYAZOPYRAZOLS 1

| Verbindung | CH, NH, OH-Protonen | Methylprotonen | Phenylprotonen | Lit. |
|------------|---------------------------|--|-------------------------------|------|
| 6 | | 2.31 (3H) 2.55 (3H) 3.12 (3H) | 7.1–7.6 (8H) 7.8–8.0 (2H) | |
| 7 | | 2.50 (3H) 2.60 (3H) 3.25 (3H) 4.55 (3H) | 7.2–7.9 (10H) | |
| 8 | 13.8 (1H) S _{ba} | 2.34 (3H) 2.42 (3H) 3.96 (3H) | 7.1–7.8 (8H) 7.9–8.0 (2H) | |
| 9 | | 2.48 (6H) 4.38 (6H) | 7.25–7.75 (10H) | |
| 4 | 3.37 (2H) S _a | 2.12 (3H) | 7.3 (3H) 7.8 (2H) | 6 |
| 10 | | 1.18 (6H) 1.96 (3H) | 7.2 (3H) 7.9 (2H) | 6 |
| 11 | | 2.37 (3H) 2.42 (3H) 2.62 (3H) | 7.1–7.5 (3H) 7.88–8.0 (2H) | |
| 12 | 13.8 (1H) S _{ba} | 2.25 (3H) | 7.3 (8H) 7.9 (2H) | 6 |
| 13 | 10.6 (1H) S _{ba} | 1.53 (3H) 1.90 (3H) | 7.3 (3H) 7.9 (2H) | 6 |

Alle δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan $\delta = 0$ ppm. Spektren in CDCl_3 bei 32^o resp. 35^o aufgenommen. Signale: S = Singulett, b = breit, a = mit D_2O austauschbar; Methylprotonen erscheinen stets als Singulett; die Phenylprotonen treten immer als Multiplett auf, das in zwei Gruppen aufgespalten sein kann.

Vergleichszwecken sind Daten weiterer substituierter Pyrazolone aufgenommen, die teilweise der Literatur⁶ entnommen sind. Die Modellverbindungen **11** und **12** wurden nach Literaturvorschriften²³ hergestellt.



CH-, NH- und OH-Gruppierungen können durch die IR-Spektroskopie unterschieden werden. Wird jedoch die Bandenform durch Wasserstoffbrückenbildung zusätzlich beeinflusst, sind eindeutige Zuordnungen nicht immer möglich.¹⁸ Gesicherte Interpretationen sind dann nur durch die IR-Spektroskopie indizierter Verbindungen möglich.⁵ Der Nachweis von CH-, NH- und OH-Protonen wurde in dieser Arbeit nur durch die Protonenresonanzspektroskopie geführt. Die Analyse der IR-Spektren beschränkte sich auf die für C=O-Gruppen charakteristischen Schwingungen.

Aus den IR-Daten der Tabelle 2 geht hervor, dass die Schwingungsfrequenz einer nicht konjugierten 5-Pyrazolon-Carbonylgruppe bei 1710 cm⁻¹ liegt. Für eine konjugierte C=O-Gruppe erwartet man einen tieferen Wert; tritt zusätzlich eine starke H-Brückenbildung zu der betrachteten Carbonylgruppe auf, wird eine weitere Absenkung der Carbonylfrequenz eintreten.

Durch Kupplung von Benzoldiazoniumchlorid auf 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **4** war das Kupplungsprodukt **12** bereits hergestellt worden.²³ Durch Vergleich der IR-, ¹H-NMR- und UV/VIS-Spektren ähnlich strukturierter Verbindungen mit den Spektren von **12** war es möglich,^{6,22} **12** die Hydrazonestruktur zuzuordnen und damit widersprüchliche frühere Untersuchungen^{24,25} zu widerlegen. Man erwartet demnach für Hydrazonestrukturen, wie sie bei **12** auftreten, Carbonylschwingungsfrequenzen im Bereich um 1660 cm⁻¹.

C=N-Streckschwingungen können einen maximalen Wert von 1625 cm^{-1} bei den betrachteten 5-Pyrazolonen erreichen (vgl. 4-Isopropyliden-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **11**). Da eine klare Unterscheidung zwischen C=N-Banden und aromatischen Ringschwingungsbanden ohne die Untersuchung indizierter Verbindungen nicht möglich ist, wurde auf eine Auswertung der IR-Schwingungsbanden im Bereich von $1625\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ verzichtet.

Von den in Tabelle 2 aufgeführten Methylderivaten des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1** weisen **6**, **7** und **8** im IR-Spektrum eine Carbonylbande im Bereich von $1670\text{--}1650\text{ cm}^{-1}$ auf. Für die 5,5'-Dimethoxy-substituierte Verbindung **9** findet man keine intensive Bande im Frequenzbereich über 1600 cm^{-1} .

Es ist bekannt, dass der Bereich um 1660 cm^{-1} typisch für Carbonylgruppen ist, die wie in Verbindung **12** eine H-Brückenbindung zum NH-Proton einer Hydrazongruppierung aufweisen.²² Die eindeutige Zuordnung der Carbonylgruppe bei **7** zeigt, dass eine konjugierte, aber nicht an einer solchen H-Brücke beteiligte C=O-Gruppe ebenfalls in diesem Bereich absorbiert. Die Existenz einer konjugierten Carbonylgruppe in **6** und **8** ist demnach aus den IR-Daten belegbar; eine H-Brückenbindung zur Carbonylgruppe ist möglich, aber nicht bewiesen.

Weitere Informationen sollten aus den in Tabelle 3 festgehaltenen Resultaten der ^1H -NMR-Spektroskopie erhältlich sein. Hier ist es jedoch zuerst erforderlich, zwei allgemeine Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektroskopie von Pyrazolonen und Hydrazonen zu betrachten.

Vergleicht man ^1H -NMR-Daten substituierter 1-Phenyl-5-pyrazolone, so fällt auf, dass in vielen Fällen zwei Phenyl-protonensignale nach tieferem Feld verschoben sind. Offensichtlich stehen die *ortho*-Phenylprotonen in diesen Verbindungen unter dem entschirmenden Einfluss der Carbonylgruppe; dies ist aufgrund der freien Drehbarkeit des Phenylrings verständlich. Der durch den Raum wirkende Feldeffekt sollte durch die Einführung von sterisch hindernden Substituenten am Pyrazolon-4-C-Atom verstärkt werden, da dadurch die Carbonylgruppe näher an den Phenylring gedrückt wird. Dies bestätigt sich experimentell dadurch, dass in der gegebenen Reihe **4–10** und **11** sowohl die sterische Hinderung ausgehend vom C-4-Atom als auch die maximale erreichbare Verschiebung der *ortho*-Phenylprotonen zunimmt, wie aus Tabelle 3 ersichtlich wird.

Ist die 2-Stellung des Pyrazolons durch einen Substituenten wie z.B. $-\text{CH}_3$ besetzt, behindert der Substituent durch seinen sterischen Effekt die freie Drehbarkeit des Phenylrings. Hier wird der beschriebene Effekt nicht mehr beobachtet.

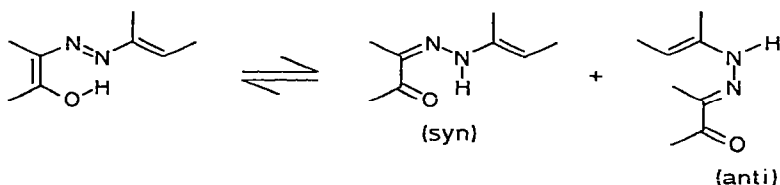
Eine Ausnahme zeigt der 2-Substituent $-\text{H}$. Bei 3,4-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon **13**, das in der gezeigten tautomeren Form in CDCl_3 vorliegt,⁶ wird eine Aufspaltung der Phenylprotonen in zwei Gruppen gefunden (Ver-

schiebung bis $\delta = 7.9$ ppm). Offensichtlich ist durch das H-Atom am Stickstoffatom 2 des Pyrazolons die freie Drehbarkeit des Phenylrings nicht behindert.

Verbindungen ohne Pyrazolonstruktur wie z.B. die 5,5'-Di-methoxy-substituierte Azoverbindung **9** oder 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol **5** zeigen keine derartige Aufspaltung der Phenylprotonen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass eine Tieffeldverschiebung der *ortho*-Phenylprotonen bei von 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **4** abgeleiteten Verbindungen auf Strukturelemente hinweist, die den tautomeren Formen **4b** und **4c** des Pyrazolons **4** entsprechen (vgl. Schema 2).

Der Nachweis von *Hydrazonstrukturen* ist durch die ^1H -NMR-Spektroskopie möglich. Besteht ein Tautomeriegleichgewicht zwischen *o*-Hydroxyazoformen und Ketonhydrazonformen, so kann die Hydrazonform sowohl in der *syn*- als auch in der *anti*-Konfiguration vorliegen. Die *syn*-Konfiguration ist gegenüber der *anti*-Konfiguration durch die Ausbildung einer intramolekularen H-Brücke stabilisiert (Schema 3).



Schema 3

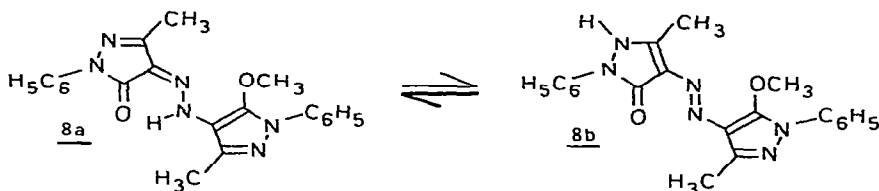
Das Vorliegen von Hydrazonformen kann durch die charakteristische chemische Verschiebung des NH-Protons der Hydrazongruppierung nachgewiesen werden, die bei Phenylazo-substituierten Heterocyclen δ -Werte zwischen 11 und 15 ppm annimmt.^{6,8,22,26} Die Existenz von syn- und anti-Hydrazonform an einer Verbindung wurde ebenfalls durch ¹H-NMR-Spektroskopie aufgezeigt.²⁶

Aus der Literatur sind chemische Verschiebungen der tautomeriefähigen Protonen bei Arylazo-substituierten Pyrazolonen bekannt: Hydrazon-NH-Protonen werden im Bereich von $\delta = 13.3$ bis 13.9 ppm gefunden; Hydroxy-azoverbindungen weisen OH-Signale bei $\delta = 9$ bis 10 ppm auf.^{6,7,8,22,26}

Bei der Auswertung der ^1H -NMR-Spektren von **6–9** konnte zunächst die Struktur der nicht tautomeriefähigen Dimethylderivate **7** und **9** bestätigt werden.

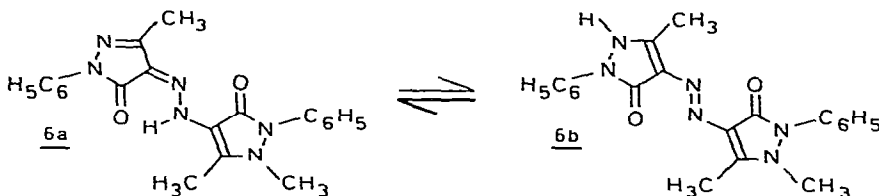
Bei Verbindung **8** tritt eine paramagnetische Verschiebung von zwei Phenylprotonen auf; es wird auch ein breites Singulett bei $\delta = 13.8$ ppm gefunden, das mit D₂O austauschbar ist. Dieses Signal liegt im erwarteten Bereich von H-verbrückten Hydrazonprotonen, was ebenso wie die Tieffeldverschiebung zweier *ortho*-Phenylprotonen für die tautomere Form **8a** spricht.

IR- und ^1H -NMR-Daten können zwar auch durch die tautomere Form **8b** gedeutet werden, wobei das NH-Proton des Pyrazolrings die chemische Verschiebung $\delta = 13.8$ ppm aufweisen müsste. Das Vorliegen von **8a** kann jedoch im folgenden durch UV/VIS-Spektroskopie und RAMAN-Spektroskopie bestätigt werden. Somit ist **8** als 4-(5-Methoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazol-4-yl) hydrazono-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **8a** anzusehen (Schema 4).



Schema 4

Bei Verbindung **6** werden im ^1H -NMR-Spektrum nur Signale für drei Methylgruppen und zwei Phenylgruppen gefunden, wobei wie bei **8a** zwei tieffeldverschobene Phenylprotonen auftreten. Offenbar ist das tautomeriefähige Proton an im Vergleich zur NMR-Zeitskala raschen Austauschvorgängen beteiligt. Im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 bei -35°C tritt zusätzlich ein breites Singulett bei $\delta = 13.9$ ppm auf, das dem Proton der Hydrazonform **6a** zugeordnet wird. Auch in diesem Fall ist die Deutung der IR- und ^1H -NMR-Daten als zur Azoform **6b** gehörend denkbar; aus UV/VIS- und RAMAN-Spektren kann hier auf das Vorliegen von 4-(1,2-Dihydro-2,3-dimethyl-5-oxo-1-phenyl-pyrazol-4-yl)-hydrazono-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **6a** geschlossen werden (Schema 5).



Schema 5

Für beide in der tautomeren Form **6a** vorhandenen Carbonylgruppen wird eine Valenzschwingungsfrequenz um 1660 cm^{-1} erwartet; damit ist das Auftreten einer Carbonylbande im IR-Spektrum erklärt.

3.3. IR- und ^1H -NMR-Spektrum des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1**

Das IR-Spektrum des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1** in KBr weist eine sehr starke Bande bei 1660 cm^{-1} neben einer starken Bande bei 1600 cm^{-1} auf.

Die ^1H -NMR-Daten von **1** sind in Tabelle 4 aufgeführt.

TABELLE 4
¹H-NMR-DATEN DES *o,o'*-DIHYDROXYAZOPYRAZOLS 1

| <i>CH-, NH-, OH-Protonen</i> | <i>Methylprotonen</i> | <i>Phenylprotonen</i> | <i>Bemerkung</i> |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|
| — | 2·31 (6H) | 7·1–7·6 (6H) | 90 MHz, 35°C |
| — | 2·35 (6H) | 7·7–7·9 (4H) | in (CD ₃) ₂ SO |
| | | 7·1–7·6 (6H) | 90 MHz, 35°C |
| 12·2 (1H) S _b | 2·35 (6H) | 7·7–7·9 (4H) | in CDCl ₃ |
| 13·1 (1H) S _b | | 7·1–7·6 (6H) | 90 MHz, –55°C |
| | | 7·7–7·9 (4H) | in CDCl ₃ |

Aus dem *IR-Spektrum* kann auf das Vorliegen einer konjugierten Carbonylgruppe oder zweier konjugierter Carbonylgruppen mit gleicher Schwingungsfrequenz geschlossen werden.

Im ¹H-NMR-Spektrum tritt in beiden Lösungsmitteln eine Tieffeldverschiebung von vier Phenylprotonen ein. Offenbar unterliegen in CDCl₃ und in (CD₃)₂SO alle vier *ortho*-Phenylprotonen dem entschirmenden Einfluss von Carbonylgruppen.

Das Auftreten eines einzigen Methylsignals kann in einer symmetrischen Struktur von 1 begründet sein. Aufgrund des Fehlens von Signalen, die tautomeriefähigen Protonen zugeordnet werden können, ist die Deutung wahrscheinlicher, dass hier bezüglich der NMR-Zeitskala rasche Austauschvorgänge vorliegen.

Es bietet sich die Tieftemperatur-¹H-NMR-Spektroskopie an, um auch hier durch eine Verlangsamung der Vorgänge die erwarteten Signale zu erhalten. In CDCl₃ bei –35°C werden noch keine neuen Signale gefunden. Erst eine Temperaturabsenkung auf –55°C führt zum Auftreten zweier breiter Singulets bei $\delta = 12\cdot2$ und $13\cdot1$ ppm, die je einem Proton entsprechen. Ihre Interpretation als NH-Signale führt zur Postulierung der tautomeren Struktur 1e. Die Bestätigung der angenommenen Struktur sollte durch die im folgenden beschriebene Anwendung der UV/VIS-Spektroskopie erhalten werden.

3.4. UV/VIS-Spektren des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols 1, einiger Methylderivate und Modellverbindungen

Die UV/VIS-Spektren der Verbindungen 1, 6, 7, 8 und 9 sowie der Modellverbindungen 12 und 14 wurden in 50 Vol. % Methanol/Wasser aufgenommen; die Ionenstärke betrug $I = 0\cdot01$. Zur pH-Einstellung dienten Pufferlösungen nach Perrin.²⁷

Der pH-Wert einer Lösung ändert sich bei Erhöhung des Gehalts an organischem Medium;^{28,29} die negativen dekadischen Logarithmen der Hydroniumionenaktivitäten und Dissoziationskonstanten in 50 Vol. % Methanol/Wasser werden deshalb mit pH' und pK' bezeichnet.

TABELLE 5

LANGWELIGE ABSORPTIONSMAXIMA DES *o,o'*-DIHYDROXYAZOPYRAZOLS **1e** UND EINIGER METHYLDERIVATE IN VERSCHIEDENEN LÖSUNGSMITTELN (λ_{Max} IN nm; IN KLAMMERN LOG ϵ)

| Verbindung | 50 Vol. % Methanol/Wasser | Methylenchlorid | Chloroform |
|------------|---------------------------|-----------------|------------|
| 1 | 431 (4·26) | 429 (4·29) | 437 (4·30) |
| 6 | 426 (4·25) | 424 (4·31) | 418 (4·28) |
| 8 | 397 (4·22) | 407 (4·27) | 407 (4·27) |
| 7 | 355 (4·37) | 361 (4·34) | 360 (4·35) |
| 9 | 343 (4·40) | 348 (4·33) | 347 (4·37) |

Bei den Verbindungen, die acide Protonen aufweisen, wurden die pK'_1 - und pK'_2 -Werte bestimmt, soweit sie im Messbereich $\text{pH}' = 2\text{--}12$ lagen (vgl. Tabelle 10). Durch geeignete Wahl der pH' -Werte wurden Spektren erhalten, die den unterschiedlichen Protonierungsstufen der jeweiligen Verbindungen entsprachen.¹

Aus den Daten der Tabelle 5 und den Spektren¹ geht hervor, dass das Spektrum von **1** mit demjenigen des Methylderivates **6** im Bereich von 530–330 nm gut übereinstimmt und teilweise sogar identisch ist. Verbindung **8** weist dagegen ein deutlich verschiedenes Absorptionsspektrum auf. Offenbar stellt **6** einen Modellchromophor für **1** dar.

Es wäre denkbar, dass die Teilstruktur **14** für die langwellige Absorption von **1** verantwortlich ist, und dass eine so langwellige Absorption auch in Tautomeren mit unterbrochener Konjugation wie z.B. **1f** aufträte.

In diesem Fall sollten die Spektren der 4-Phenylhydrazono-resp. 4-Methylhydrazono-Verbindungen **14** ($\text{R} = \text{Phenyl}$ -resp. Methyl) keine grossen Unterschiede in der Lage des langwelligen Absorptionsmaximums gegenüber dem Spektrum von **1** zeigen. Die UV/VIS-Spektren der Verbindungen **1**, **12** und **14** ($\text{R} = \text{Me}$) zeigen aber, dass die Lage des langwelligen Absorptionsmaximums bei Verbindungen mit der Teilstruktur **14** wesentlich durch den mit der Hydrazon-Gruppierung verbundenen Rest R beeinflusst wird.¹ Verbindung **14** ($\text{R} = \text{CH}_3$) erreicht lediglich einen λ_{max} -Wert von 315 nm (in 50 Vol. % Methanol/Wasser); die entsprechenden Werte für **12** und für **1** sind 394 nm und 431 nm. Damit ist offensichtlich, dass nur die Kombination der Hydrazon-Teilstruktur **14** mit einem konjugierten Rest R zu langwelligen Absorptionen führt.

Die Frage, ob bei Verbindung **1** eine Azo- oder Hydrazonform im Tautomeriegleichgewicht dominiert, kann auch durch das Studium von Dimethylderivaten wie **7** und **9** mitbeantwortet werden. Verbindet man zwei nicht tautomeriefähige Reste durch eine Azogruppe, stellt die resultierende Verbindung eine Modellsubstanz für einen Azopyrazol-Chromophor dar.

Die UV/VIS-Daten der nicht tautomeriefähigen Verbindungen **7** und **9** sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Eine Uebereinstimmung mit den Daten von **1** ist

nicht gegeben. Damit bestätigt sich erneut die Annahme, dass **1** in einer Hydrasonstruktur vorliegt. In allen verwendeten Lösungsmitteln absorbieren die fixierten Azopyrazole **7** und **9** kürzerwellig als die tautomeriefähigen Verbindungen **1**, **6** und **8**. Dies erklärt sich aus dem gemeinsamen Hydrason-Strukturelement dieser Verbindungen.

3.5. Konstitution des 5,5'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazols **1**

Aus den Ergebnissen der IR- und ^1H -NMR-Spektroskopie und aus den UV/VIS-Spektren geht übereinstimmend hervor, dass **1** unter den experimentellen Bedingungen in der tautomeren Form **1e** vorliegt. Andere Tautomere können in 50 Vol. % Methanol/Wasser, Chloroform und Methylenchlorid nur in geringen Konzentrationen vorhanden sein.

Die Ähnlichkeit der UV/VIS-Spektren von *o,o'*-Dihydroxy-4,4'-azoisoxazolen⁹ mit den Spektren von **1** erklärt sich durch die analogen tautomeren Strukturen.

4. KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON 5,5'-DIAMINO-3,3'-DIMETHYL-1,1'-DIPHENYL-4,4'-AZOPYRAZOL **2**

4.1. Potentielle tautomere Formen

Durch formale Substitution der beiden Hydroxygruppen in *o,o'*-Dihydroxyazopyrazol **1** durch Aminogruppen gelangt man zum *o,o'*-Diaminoazopyrazol **2**. In Analogie zu **1** sind auch hier neun tautomere Formen denkbar, deren Struktur aus Tabelle 1 durch den Ersatz von $\text{C}=\text{O}$ und $\text{C}-\text{OH}$ durch $\text{C}=\text{NH}$ und $\text{C}-\text{NH}_2$ abgeleitet werden kann.

Im Falle des *o,o'*-Diaminoazopyrazols **2** war es möglich, durch Anwendung von IR-, RAMAN- und ^1H -NMR-Spektroskopie die Lage des Tautomeriegleichgewichts zu ermitteln. Zu diesem Zweck wurde zunächst das ähnlich gelagerte Tautomerieproblem des 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazols **5** untersucht.

Wie bereits erwähnt, kann **5** in drei tautomeren Formen **5a**, **5b** und **5c** vorliegen (Schema 2). Die Ermittlung der überwiegenden tautomeren Form gelingt durch Anwendung spektroskopischer Methoden und wird im folgenden diskutiert.

4.2. IR- und ^1H -NMR-Spektren des 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazols **5** und einiger Modellverbindungen

Tabelle 6 enthält die ^1H -NMR-Daten, Tabelle 7 die IR-Daten von **5**. Zu Vergleichszwecken wurden die Daten der Verbindungen **16**, **17** und **18** ebenfalls aufgeführt.

TABELLE 6
¹H-NMR-DATEN VON 5-AMINO-3-METHYL-1-PHENYL-PYRAZOL 5

| CH-, NH-Protonen | Methylprotonen | Phenylprotonen | Bemerkungen |
|---------------------------------------|----------------|----------------|---------------------------------------|
| 5.22 (2H) S _{ba} | 2.05 (3H) | 7.2–7.6 (5H) | 90 MHz, 35°C |
| 5.31 (1H) S | | | in (CD ₃) ₂ SO |
| 3.74 (2H) S _{ba} | 2.23 (3H) | 7.2–7.6 (5H) | 90 MHz, 35°C |
| 5.45 (1H) S | | | in CDCl ₃ |
| 3.97 (2H) S _b [†] | 2.29 (3H) | 7.2–7.6 (5H) | 90 MHz, –55°C |
| 5.54 (1H) S | | | in CDCl ₃ |

Alle δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan $\delta = 0$ ppm. Signale: S = Singulett, b = breit, a = mit D₂O austauschbar.

† Austauschbarkeit mit D₂O nicht geprüft.

Im IR-Spektrum der Verbindung 5 findet man zwei Banden im Bereich zwischen 3200 und 3500 cm⁻¹, die der symmetrischen und unsymmetrischen Valenzschwingung einer primären Aminogruppe zugeordnet werden können. Die Banden können jedoch auch als Iminbande (vgl. 15) und sekundäre Aminbande gedeutet werden.^{6,18}

Bei H-Brückenbindung zu Carbonylgruppen (inter- oder intra-molekular) erscheinen sekundäre NH-Gruppen im IR-Spektrum oft nicht ausgeprägt.^{6,18} Im Falle der Wasserstoffbrückenbindung zu C=NH-Gruppen erscheinen sekundäre NH-Gruppen relativ scharf, wie z.B. die vier auftretenden Banden

TABELLE 7
 IR-DATEN DES 5-AMINO-3-METHYL-1-PHENYL-PYRAZOLS 5 UND
 EINIGER MODELLVERBINDUNGEN (ALLE ANGABEN IN cm⁻¹)

| Verbindung | Schwingungs- frequenz | Interpretation | Medium |
|------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------|
| 5 | 3455 (mittel) | νNH_2 (as) | CHCl_3 |
| | 3370 (mittel) | νNH_2 (symm) | |
| | 2940 (mittel) | C-Methyl | |
| | 3450 (mittel) | νNH_2 (as) | KBr |
| | 3270 (mittel) | νNH_2 (symm) | |
| | 2920 (schwach) | C-Methyl | |
| 15 | 3320 (mittel) | νNH | CCl_4 |
| | 2925 (stark) | } C-Methyl, N-Methyl | |
| | 2860 (schwach) | | |
| 16 | 2930 (mittel) | } C-Methyl, N-Methyl | CCl_4 |
| | 2900 (mittel) | | |
| | 2860 (stark) | | |
| | 2780 (stark) | | |
| 17 | 2955 (stark) | } C-Methyl, N-Methyl | CCl_4 , Film |
| | 2860 (mittel) | | |
| | 2795 (stark) | | |

νNH_2 (symm), νNH_2 (as), νNH (Imin) und νNH (sek. Amin) im IR-Spektrum des 'Indigo-Diimins' zeigen.³⁰

Die Strukturzuordnung von **5** ist aufgrund des IR-Spektrums nicht eindeutig zugunsten der Tautomeren **5a** oder **5c** zu treffen.

Aus dem $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ bei 35°C geht zunächst hervor, dass die Form **5b** nicht vorliegen kann, da die Existenz eines durch *N*-Quadrupolrelaxation verbreiterten Signals (2H, austauschbar) nicht erklärt werden kann. Ausserdem würde die tautomere Form **5b** eine Allylkopplung ($J = 0.9 \text{ Hz}$) aufweisen, die z.B. bei 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon **18** gefunden wird.

Denkbar ist für **5** aufgrund des $^1\text{H-NMR-Spektrums}$ sowohl die tautomere Form **5a** als auch ein rasches Gleichgewicht zwischen **5a** und **5c**. Ein bei -55°C aufgenommenes Spektrum zeigt das gleiche Bild wie bei $+35^\circ\text{C}$. Man findet weder zwei Signale für die beiden in verschiedener Umgebung stehenden olefinischen Protonen von **5a** und **5c**, noch tritt eine Allylkopplung auf. Als wesentlichstes Argument für **5a** muss jedoch das Fehlen eines NH-Signals im erwarteten Bereich von $\delta = 10\text{--}12 \text{ ppm}$ (vgl. **1**) angesehen werden. Das Vorliegen rascher Austauschvorgänge bei -55°C kann ausgeschlossen werden, da die wesentlich acideren Protonen von **1** bei dieser Temperatur getrennte Signale liefern. Damit ist **5** als 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol **5a** anzusehen.

4.3. IR-, RAMAN- und $^1\text{H-NMR-Spektren}$ des 5,5'-Diamino-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazols **2**

Die Anwendung der IR- und $^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ auf **2** ergab die in Tabelle 8(a) und (b) aufgeführten Resultate.

Aus den beiden IR-Schwingungsbanden im Bereich um 3300 cm^{-1} geht hervor, dass entweder zwei identische Aminogruppen (Deutung: νNH_2 (symm) und νNH_2 (as)) oder je zwei Imino- und sekundäre Aminogruppen im Molekül vorhanden sind.

Die $^1\text{H-NMR-Spektren}$ lassen zunächst das Vorliegen der symmetrischen Form **2a** vermuten, können jedoch auch durch ein rasches Gleichgewicht zwischen **2a** und **2b** resp. **2i** gedeutet werden. Geht man davon aus, dass die im

TABELLE 8(a)
IR-DATEN DES 5,5'-DIAMINO-3,3'-DIMETHYL-1,1'-DIPHENYL-
4,4'-AZOPYRAZOLS **2** (ALLE ANGABEN IN cm^{-1})

| Schwingungs- frequenz | Interpretation | Medium |
|--------------------------|-----------------------------------|--------|
| 3340 (mittel) | νNH_2 (as) | KBr |
| 3250 (stark) | νNH_2 (symm) | |
| 1620 (s. stark) | $\nu\text{C}=\text{N}$ konjugiert | |
| 1600 (stark) | $\nu\text{C}=\text{C}$ konjugiert | |

TABELLE 8(b)
¹H-NMR-DATEN DES 5,5'-DIAMINO-3,3'-DIMETHYL-1,1'-DIPHENYL-4,4'-AZOPYRAZOLS 2

| CH-, NH-Protonen | Methylprotonen | Phenylprotonen | Bemerkung |
|---------------------------------------|----------------|----------------|---|
| 6.55 (4H) S _{ba} | 2.30 (6H) | 7.2–7.7 (10H) | 90 MHz, 35°C in (CD ₃) ₂ SO |
| 5.77 (4H) S _{ba} | 2.46 (6H) | 7.2–7.7 (10H) | 90 MHz, 35°C in CDCl ₃ |
| 5.70 (4H) S _b [†] | 2.45 (6H) | 7.2–7.7 (10H) | 90 MHz, –35°C in CDCl ₃ |

Alle δ -Werte in ppm bezogen auf Tetramethylsilan $\delta = 0$ ppm. Signale: S = Singulett, b = breit, a = mit D₂O austauschbar

† Austauschbarkeit mit D₂O nicht geprüft

Gleichgewicht stehenden tautomeren Formen Protonen mit unterschiedlichen chemischen Verschiebungen aufweisen, sollten die ¹H-NMR-Spektren bei tieferer Temperatur eine Aufspaltung vorhandener Signale zeigen. Bei –35°C ist das nicht der Fall; dies spricht gegen ein Gleichgewicht zwischen solchen tautomeren Formen, da bei –35°C die wesentlich acideren Protonen der Monomethylderivate **6a** und **8a** des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1** keine im Vergleich zur ¹H-NMR-Zeitskala schnellen Austauschvorgänge mehr zeigen. Das Fehlen von NH-Protonensignalen im Bereich von $\delta = 10$ –12 ppm spricht gegen das Vorliegen von **2i**. Damit wird für das *o,o'*-Diaminoazopyrazol **2** die tautomere Form **2a** angenommen.

Die RAMAN-Spektren des *o,o'*-Diaminoazopyrazols **2** sowie der zum Vergleich dienenden Verbindungen **5–8**, **11** und **19** wurden teilweise im Festzustand, teilweise in gelöster Form registriert. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 9 wiedergegeben.

Die Interpretation des RAMAN-Spektrums von Verbindung **2** ermöglicht eine zusätzliche Bestätigung der Konstitution dieser Verbindung. Aufgrund der verschiedenen Auswahlregeln für IR- und RAMAN-Spektroskopie ergeben Molekülschwingungen, die symmetrisch zu einem Symmetriezentrum des Moleküls erfolgen, im RAMAN-Spektrum starke Banden. Aus unsymmetrischen Schwingungen resultieren vergleichsweise schwache RAMAN-Banden.^{17,18,19} Es war deshalb möglich, anhand der RAMAN-Spektren der untersuchten Verbindungen Aussagen über das Vorliegen von Monoazofarbstoffen R₁—N=N—R₂ zu treffen.

Die Verbindungen **2** und **7** zeichnen sich durch eine sehr starke Azo-RAMAN-Bande aus, neben der keine weiteren starken Banden mehr gefunden werden. Die erhaltenen Banden (1375 und 1400 cm^{–1}) liegen in dem Bereich, der für substituierte Azobenzole und Phenylazonaphthaline charakteristisch ist (1380–1440 cm^{–1}).¹⁹ Die Verbindung zweier gleichschwerer Reste R₁ und R₂ über eine Azogruppe lässt in der Tat eine sehr intensive N=N—

TABELLE 9

RAMAN-DATEN DES *o,o'*-DIAMINOAZOPYRAZOLS **2** UND EINIGER MODELLVERBINDUNGEN (ALLE WERTE IN cm^{-1} ; INTENSITÄTEN: SST = SEHR STARK, ST = STARK, M = MITTEL, SCHW = SCHWACH)

| Verbindung | RAMAN-Frequenz | Interpretation | Bemerkung |
|------------|----------------|---------------------|-----------|
| 2 | 990 (schw) | Phenyl | DMF |
| | 1130 (m) | Pyrazol | |
| | 1375 (sst) | Azobande | |
| 5 | 995 (sst) | Phenyl | Kristall |
| | 1160 (m) | Pyrazol | |
| | 1300 (st) | Pyrazol | |
| | 1590 (sst) | konj. DB, Pyrazol | |
| 6 | 1270 (m) | Pyrazol | DMF† |
| | 1500 (m) | } konj. DB, Pyrazol | |
| | 1630 (m) | | |
| 7 | 1290 (m) | Pyrazol | DMF |
| | 1400 (sst) | Azobande | |
| | 1560 (schw) | konj. DB, Pyrazol | |
| 8 | 990 (schw) | Phenyl | DMF |
| | 1275 (sst) | Pyrazol | |
| | 1505 (st) | } konj. DB, Pyrazol | |
| | 1605 (st) | | |
| 11 | 990 (sst) | Phenyl | DMF |
| | 1320 (sst) | Pyrazol | |
| | 1560 (st) | } konj. DB, | |
| | 1590 (m) | | |
| | 1620 (sst) | | |
| 19 | 990 (m) | Phenyl | DMF |
| | 1150 (st) | Pyrazol | |
| | 1370 (sst) | Azobande | |
| | 1585 (m) | konj. DB, Pyrazol | |

Für RAMAN-Banden über 1500 cm^{-1} ist sowohl die Zuordnung 'Pyrazol' als auch die Zuordnung 'konj. DB' möglich.

† Spektrum nur bei geringer Konzentration registrierbar. Interpretation: Phenyl = Phenyldeformationsschwingung, Pyrazol = Pyrazoldeformationsschwingung, Azobande = symmetrische Azogruppenschwingung, konj. DB = Schwingung des konjugierten Doppelbindungssystems

RAMAN-Bande erwarten, wobei die Unsymmetrie von **7** ($R_1 \neq R_2$) offenbar keinen grossen Einfluss ausübt.

Die Phenylazo-substituierte Verbindung **19** ist aufgrund der verschieden grossen Reste R_1 und R_2 , die durch eine Azogruppe verbunden sind, 'unsymmetrischer' bezüglich der Massenverteilung als **2** und **7**. Dies zeigt sich daran, dass die bei **2** und **7** schwachen Banden bei 990 cm^{-1} (Phenyldeformation) und 1560 cm^{-1} (Schwingung des konjugierten DB-Systems oder Pyrazolrings) in Verbindung **19** mittlere Intensitäten zeigen. **19** enthält daneben auch eine starke Pyrazoldeformationsbande bei 1150 cm^{-1} .

5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol **5** weist zwei sehr starke RAMAN-Banden auf: die Phenylbande bei 990 cm^{-1} und die Absorption des konjugierten $\text{C}=\text{N}-\text{C}=\text{C}$ -Systems bei 1590 cm^{-1} . Aufgrund der symmetriebedingten Aenderung der Intensitätsverhältnisse fehlen diese typischen Banden bei Verbindung **2** fast völlig. Auch in der 4-Isopropylidenverbindung **11** findet man sehr starke RAMAN-Banden bei 990 cm^{-1} und 1620 cm^{-1} (Zuordnung wie bei **5**). Mit gleicher Intensität tritt hier die Pyrazoldeformationsschwingung bei 1320 cm^{-1} auf.

Die Untersuchung der in einer Hydrazonform vorliegenden Methylderivate **6** und **8** des *o,o'*-Dihydroxyazopyrazols **1** zeigt, dass Pyrazoldeformationsschwingungen und Absorptionsbanden des konjugierten Doppelbindungssystems vorhanden sind. Im Bereich um 1400 cm^{-1} tritt jedoch (wie auch bei den Verbindungen **5** und **11**) keine RAMAN-Bande auf.

Aufgrund der diskutierten RAMAN-Spektren kann mit Sicherheit gesagt werden, dass das *o,o'*-Diaminoazopyrazol **2** in einer symmetrischen Azoform vorliegt. Damit bestätigt sich die aufgrund des IR-Spektrums getroffene Annahme, wonach nur die tautomeren Formen **2a** oder **2i** dominieren.

5. KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON 5-AMINO-5'-HYDROXY-3,3'-DIMETHYL-1,1'-DIPHENYL-4,4'-AZOPYRAZOL **3**

Die Zahl der potentiell tautomeren Formen, die für das unsymmetrische Aminohydroxyazopyrazol **3** in Betracht gezogen werden können, lässt sich aus Tabelle 1 leicht ableiten. Ersetzt man in den symmetrischen Formen **1a**, **1h** und **1i** formal ein O durch NH, erhält man jeweils ein Tautomeres von **3**. In den unsymmetrischen Formen kann jede der beiden Seiten die formale Substitution O durch NH erleiden, was zwölf Tautomere ergibt. Insgesamt sind damit fünfzehn tautomere Formen für 5-Amino-5'-hydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **3** möglich.

Die Zahl der wahrscheinlichen Tautomeren reduziert sich, wenn man die Resultate an **1** und **2** auf Verbindung **3** überträgt. Es ist bekannt, dass formal 5-Hydroxy-substituierte 4-Arylazopyrazole und 4,4'-Azopyrazole wie **1**, **6**, **8** und **12** Ketonhydrazonstrukturen ausbilden. Dagegen liegen 5-Amino-substituierte 4-Arylazopyrazole und 4,4'-Azopyrazole in der Aminoazoform vor; Ketiminhydrazonstrukturen treten nicht auf.

Die Uebertragung dieser Resultate auf das Strukturproblem von **3** lässt nur die tautomere Form **3c** wahrscheinlich erscheinen. **3c** enthält eine Ketonhydrazon- und eine Amino-pyrazolteilstruktur. Die instrumentalanalytische Untersuchung bestätigt diese Annahmen.¹

6. ACIDITÄTSKONSTANTEN EINIGER HETARYLAZO-, ARYLAZO- SOWIE ALKYLALO-PYRAZOLONE

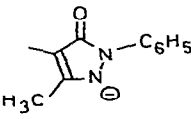
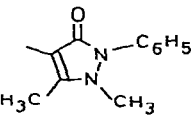
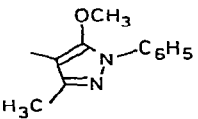
In der vorliegenden Arbeit sind Pyrazolonderivate beschrieben, die in einer Ketonhydrazonstruktur vorliegen. Ihre näherungsweise bestimmten pK' -Werte sind in Tabelle 10 aufgeführt.

Die Verbindungen in Tabelle 10 weisen als gemeinsames Strukturelement die Ketonhydrazongruppierung **14** auf. Deshalb sollten auch die pK' -Werte untereinander vergleichbar sein.

Bei den Verbindungen, die einen nicht tautomeriefähigen Pyrazolrest enthalten, findet man pK' -Werte zwischen **7** und **8**. Diese Werte scheinen für solche Hydrazone typisch zu sein.

Beim Uebergang zu 3-Methyl-1-phenyl-4-phenylhydrazono-5-pyrazolon **12** trägt die Änderung der Solvation zur Verschiebung des pK' -Wertes bei; zusätzlich muss die negative Ladung des Anions auf ein kleineres System delokalisiert werden. Daraus resultiert eine pK' -Anhebung auf 9.5.

TABELLE 10
 pK' -WERTE VON PYRAZOLONDERIVATEN DER
 ALLGEMEINEN STRUKTUR **14** (BEI 25°C $I =$
 0.01 M, IN 50 VOL. % METHANOL/WASSER)

| <i>R</i> | pK' |
|---|----------------|
|  | 10.5 ± 0.2 |
|  | 7.5 ± 0.2 |
|  | 8.1 ± 0.2 |
| $-\text{C}_6\text{H}_5$ | 9.5 ± 0.2 |
| $-\text{CH}_3$ | $\gg 10.5$ |

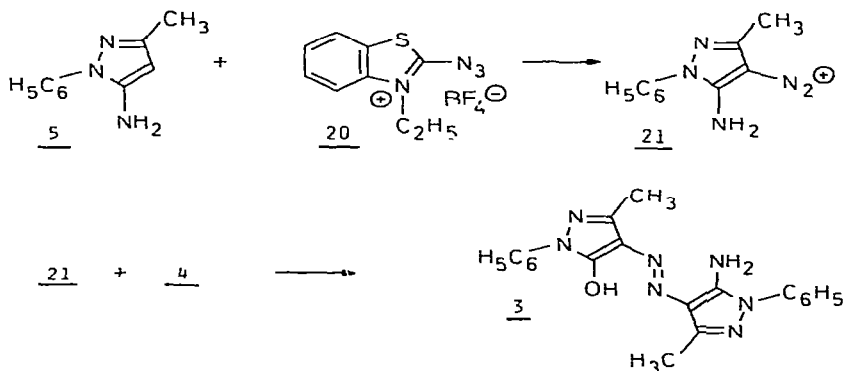
Für das 4-Methylhydrazono-substituierte Pyrazolon erwartet man eine noch geringere Acidität. Einerseits wirkt der induktive Effekt der Methylgruppe direkt auf das Stickstoffatom, welches das Hydrazonproton trägt; andererseits trägt der Methylrest nicht zur Stabilisierung der negativen Ladung bei, was bei Phenyl- und Pyrazol-Substitution möglich ist. Beide Effekte bewirken eine Aciditätsabschwächung. Der pK' -Wert konnte mit Pufferlösungen nach Perin²⁷ nicht bestimmt werden, liegt aber deutlich über 10·5.

Die *o,o'*-Dihydroxyazoverbindung **1** weist einen pK'_1 -Wert von 4·5 auf. Dieser Wert kann aufgrund der obigen Vergleichswerte nicht dem Hydrazonproton entsprechen, sondern muss der Acidität des 2-NH-Protons am Pyrazolylrest zugeordnet werden. Der pK' -Wert von 3,4-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon **13**, das ebenfalls ein 2-NH-Proton aufweist⁶, beträgt 8·5. Der Ersatz der 4-Methylgruppe durch die Hydrazongruppierung führt offenbar zu einer starken pK' -Senkung, die dem *o,o'*-Dihydroxyazopyrazol **1** seine ungewöhnlich hohe Acidität verleiht.

Lamm⁹ konnte die sehr hohe Acidität *o,o'*-Dihydroxy-substituierter Azoisoxazole ebenfalls auf das Vorliegen von Tautomeren zurückführen, bei welchen ein nicht in einer intramolekularen H-Brücke gebundenes NH-Proton der Grund für den stark sauren Charakter dieser Verbindung ist.

7. SYNTHESEN

Die Herstellung der *o,o'*-disubstituierten Azopyrazole **1** und **2** durch Diazogruppenübertragung und Kupplung ist beschrieben.^{12,13} Zur Herstellung von Verbindung **3** stand ein analoger Weg zur Verfügung: Diazogruppenübertragung auf Amino-pyrazol **5** unter Bildung von **21** und nachfolgender Kupplung auf Pyrazolon **4** (Schema 6).



Schema 6

Verbindung **6** wurde nach einer Literaturvorschrift³¹ durch die Kupplung von 2,3-Dimethyl-1-phenyl-5-pyrazolon-4-diazoniumchlorid auf 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **4** in essigsauerm Medium erhalten.

Verbindung **7** wird durch Einwirkung von Diazomethan auf das *N*-Methylderivat **6** erhalten; die Konstitution der bisher noch nicht beschriebenen Verbindung ist durch IR-, RAMAN- und ¹H-NMR-Spektren gesichert.

Zur Synthese von **8** diazotiert man 4-Amino-5-methoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazolhydrochlorid **22·HCl** in Gegenwart von Kupfer (II)-Sulfat in wässriger Lösung, um dadurch Oxidation durch das zugesetzte Natriumnitrit weitgehend zu unterdrücken.³² Durch Kupplung der resultierenden Diazoniumsalzlösung auf 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **4** erhält man das noch nicht beschriebene Methoxyderivat **8**, dessen Konstitution durch IR- und ¹H-NMR-Spektren abgesichert ist.

Durch Einwirkung von Diazomethan auf das Methoxyderivat **8** wird die Dimethoxyverbindung **9** erhalten und durch IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert.

Substituierte Pyrazole fanden als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Methylderivaten *o,o'*-disubstituierter Azopyrazole Verwendung. Beim Vorliegen bestimmter Strukturelemente dienten sie auch als Modellsubstanzen für die IR-, RAMAN- und ¹H-NMR-sowie UV/VIS-Spektroskopie.

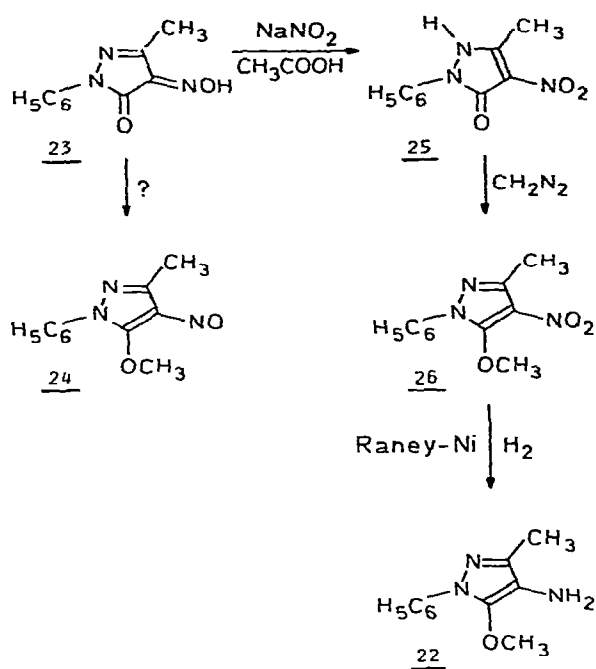
Verbindung **22** sollte zum Aufbau Methoxy-substituierter Azoderivate dienen. Man versuchte zunächst, nach Knorr²³ 4-Isonitroso-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **23** in 5-Methoxy-3-methyl-4-nitroso-1-phenyl-pyrazol **24** überzuführen. Es wurde dabei ein schwer trennbares Produktgemisch erhalten.

3-Methyl-4-nitro-1-phenyl-5-pyrazolon **25** ist nach Knorr²³ durch Einwirkung von Nitriersäure auf 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon **4** und durch Zugabe von konzentrierter Salpetersäure zu Lösungen von **23** darstellbar. Beide Wege führen jedoch leicht zu dunkelgefärbten öligen Oxidationsprodukten und waren nicht reproduzierbar. Durch Oxidation mit festem Natriumnitrit in Eisessig gelang es schliesslich, **23** in guter Ausbeute in **25** überzuführen (Schema 7).

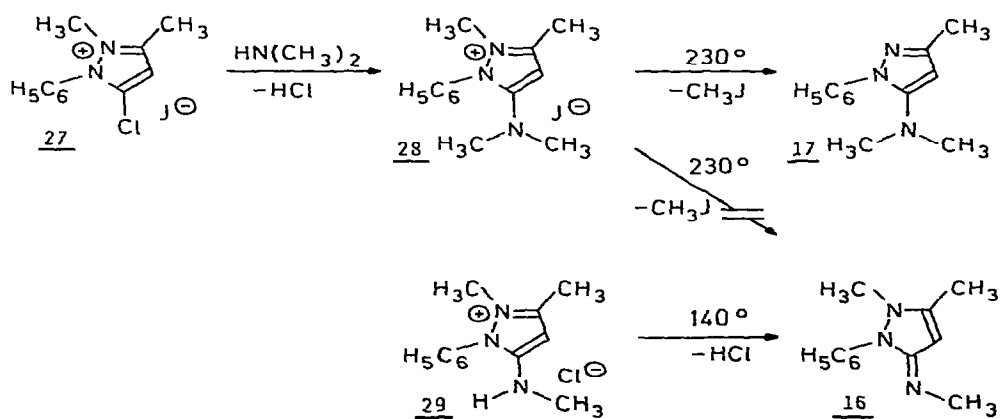
Setzt man **25** mit Diazomethan um, so erhält man ein Gemisch aus drei Produkten, aus dem 5-Methoxy-3-methyl-4-nitro-1-phenyl-pyrazol **26** durch fraktionierte Kristallisation abgetrennt werden kann.

Die Reduktion von **26** mit Zink in Eisessig verläuft unbefriedigend. Durch katalytische Hydrierung wird dagegen 4-Amino-5-methoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazol **22** erhalten (Schema 7). Das oxidationsempfindliche Amin wird in das Hydrochlorid **22·HCl** überführt.

Durch Umsetzung von Dimethylamin mit 5-Chlor-2,3-dimethyl-1-phenyl-pyrazoliumjodid **27³³** wird das Quartärsalz **28** erhalten. **28** könnte prinzipiell unter Methyljodid-Abspaltung sowohl **17** als auch die isomere Verbindung **16** ausbilden. Durch Kugelrohrdestillation erhält man ein nach



Schema 7

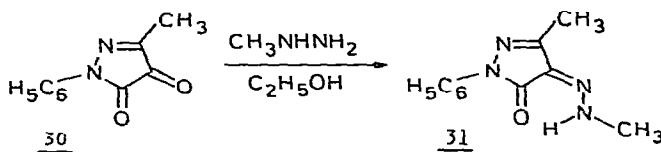


Schema 8

Dünnschichtchromatogramm nur geringfügig verunreinigtes Hauptprodukt, dessen Konstitution anhand der vorhandenen Daten über **16** nicht sicher abgeklärt werden konnte. Man stellte deshalb nach einer Literaturvorschrift³⁴ 1,2-Dihydro-2,3-dimethyl-5-methylimino-1-phenyl-pyrazol **16** aus **29** her, wobei die Konstitution von **16** aus Elementaranalyse und Syntheseweg eindeutig bestimmt ist (Schema 8).

Durch Anwendung der IR-Spektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass das bei der thermischen Zersetzung von **28** entstandene Produkt mit Verbindung **16** nicht identisch ist. Die IR-Daten zeigen für **16** und **17** deutliche Unterschiede im Bereich der N-Methyl- und C-Methyl-Schwingungen. Damit kann die Konstitution von **17** als bewiesen gelten.

Die Verbindung **31** wurde durch Kondensation von 3-Methyl-4-oxo-1-phenyl-5-pyrazolon **30**³⁵ mit Methylhydrazin hergestellt und durch IR- und ¹H-NMR-Spektren charakterisiert (Schema 9). Das ¹H-NMR-Spektrum von **31** enthält zwei N-Methylsignale (bei $\delta = 3.525$ und 3.575 ppm). Diese können entweder durch das Vorliegen von syn- und anti-Hydrazonform oder durch eine Kopplung mit dem NH-Proton erklärt werden. Durch Spinentkopplung wird bewiesen, dass eine Kopplung vorliegt.



Schema 9

8. EXPERIMENTELLER TEIL

8.1. Anmerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte wurden mit dem KOFLER-Mikroheiztisch der Firma Reichert, Wien, bestimmt und sind korrigiert.

Die Elementaranalysen wurden in den analytischen Laboratorien der Firmen Ciba-Geigy AG und Sandoz AG in Basel durchgeführt.

Zur Aufnahme der UV-VIS-Spektren standen die Geräte Unicam SP 800 und Beckmann Acta CIII zur Verfügung. Alle Lösungen wurden mit bidestilliertem Wasser oder Lösungsmitteln Uvasol (Merck) hergestellt. λ_{max} -Werte sind im experimentellen Teil in Nanometern (nm) angegeben, gefolgt vom in Klammern gesetzten dekadischen Logarithmus des entsprechenden Extinktionskoeffizienten ($\log \epsilon$).

pH-Messungen erfolgten mit dem pH-Meter E 532 und der Einstabmesskette EA 147 der Firma Metrohm, Herisau. Als Eichlösungen dienten WTW-Pufferlösungen; zur pH-Einstellung verwendete man aus analysenreinen Puffersubstanzen (Merck) hergestellte Pufferlösungen nach Perrin.²⁷

Massenspektren wurden im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Basel auf einem Hitachi-Perkin-Elmer-Gerät des Typs RMU-7 aufgenommen.

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer-Gerät 337. Raman-Spektren wurden mit einem Laser-Raman-Spektrofotometer Cary 83 in der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, aufgezeichnet. IR- und Ramanbanden sind im experimentellen Teil in der Einheit cm^{-1} angegeben und werden mit den Abkürzungen sst (sehr stark), st (stark), m (mittel) und schw (schwach) bezeichnet.

60 MHz- ^1H -NMR-Spektren und 90 MHz- ^1H -NMR-Spektren wurden im Institut für Organische Chemie der Universität Basel auf einem Varian-Gerät A 60 und auf einem Bruker-Gerät HX-90 registriert. 90 MHz- ^1H -NMR-Tieftemperaturspektren konnten im Biozentrum der Universität Basel ebenfalls auf einem Bruker-Gerät HX-90 aufgenommen werden. Die Aufnahme von 100 MHz- ^1H -NMR-Spektren wurde in der Firma Ciba-Geigy AG, Basel, mit einem Varian-Gerät XL-100 durchgeführt. Chemische Verschiebungen sind im experimentellen Teil in δ -Werten relativ zu Tetramethylsilan $\delta = 0$ ppm angegeben. Die zur Bezeichnung der ^1H -NMR-Spektren verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung: S = Singulett, D = Dublett, M = Multiplett, b = breites Signal, a = Proton(en) mit D_2O austauschbar.

8.2. 5,5'-Dihydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **1**¹²

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 2.25 431 (4.26)

pH' = 7.55 505 (4.48)

pH' = 12.00 420 (4.36), 372 (4.23)

(b) in Methylenchlorid: 429 (4.29)

(c) in Chloroform: 437 (4.30).

IR (KBr):

1660 sst ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

^1H -NMR:

90 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, bei 35°C:

S 2.31 (6H), M 7.1–7.6 (6H), M 7.7–7.9 (4H),

90 MHz, CDCl_3 , bei 35°C:

S 2.35 (6H), M 7.1–7.6 (6H), M 7.7–7.9 (4H),

90 MHz, CDCl_3 , bei –55°C:

Werte wie bei 35°C, zusätzlich S_b 12.2 (1H), S_b 13.1 (1H).

8.3. 5,5'-Diamino-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **2**¹³

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 2.25 401 (4.40), 361 (4.20), 239 (4.34)

pH' = 7.50

pH' = 12.00 } 405 (4.45), 361 (4.19), 242 (4.36)

(b) in Methylenchlorid: 412 (4.45), 365 (4.11)

(c) in Chloroform: 411 (4.38), 365 (4.06).

IR (KBr):

3340 m, 3250 st (νNH_2), 1620 sst, 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

Raman:

Lösung in Dimethylformamid: 1375 sst ($\nu\text{N}=\text{N}$ symm),

1130 m (Pyrazoldef.), 990 schw (Phenyldef.).

¹H-NMR:60 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, bei 35°C:S 2.30 (6H), S_{ba} 6.55 (4H), M 7.2–7.7 (10H),90 MHz, CDCl_3 , bei 35° oder –35°C:S 2.46 (6H), S_{ba} 5.77 (4H), M 7.2–7.7 (10H).8.4. 5-Amino-5'-hydroxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azo-pyrazol **3**

0.346 g (2 mMol) 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol werden in einer Mischung aus 20 ml Methanol und 20 ml Puffer pH 3 Titrisol (Merck) gelöst; nach Zugabe von 0.592 g (2 mMol) 3-Aethyl-2-azido-benzthiazoliumtetrafluoroborat¹¹ rührt man eine Stunde bei Raumtemperatur. Man gibt 0.348 g (2 mMol) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon in einer Portion zu, kocht während 3½ Stunden unter Rückfluss und rührt bis zum Erkalten weiter. Der ausgefallene Niederschlag wird abgenutscht, mit Wasser gewaschen und getrocknet: 0.665 g (89% d.Th.) feine orangefarbene Kristalle vom Schmp. 181–182°C (nach Umkristallisation aus Methanol/Dimethylformamid 3:1 (vol.)).

 $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_7\text{O}$ (373.4) ber. C 64.33, H 5.13, N 26.26%

gef. C 64.26, H 5.19, N 26.23%

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 3.88 472 (4.32)

pH' = 9.75 414 (4.40), 367 (4.20)

(b) in Methylenchlorid: 472 (4.35)

(c) in Chloroform: 470 (4.34).

IR (KBr):

3385 m, 3270 m (νNH_2), 1620 sst, 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).¹H-NMR:90 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, bei 35°C: S 2.26 (3H), S 2.29 (3H)S_{ba} 6.04 (2H), M 7.1–7.7 (8H), M 7.9–8.0 (2H),

90 MHz, CDCl_3 , bei 35°C oder -35°C : S 2·33 (3H), S 2·37 (3H),
 S_{ba} 4·86 (2H), M 7·1–7·7 (8H), M 7·9–8·0 (2H)
 S_{b} 14·5 (1H) (bei -35°C).

8.5. 1,2-Dihydro-5'-hydroxy-2,3,3'-trimethyl-5-oxo-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **6**

Die Verbindung wurde nach Knorr et al.³¹ hergestellt und aus Aethanol umkristallisiert: feine rote Nadeln vom Schmp. $204\text{--}206^\circ$ (Lit. $200\text{--}205^\circ\text{C}$).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$ (388·4) ber. C 64·93, H 5·19, N 21·64%
 gef. C 64·95, H 5·16, N 21·58%

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

$\text{pH}' = 2\cdot25$ } 426 (4·25)
 $\text{pH}' = 5\cdot20$ }
 $\text{pH}' = 12\cdot00$ 409 (4·31), 371 (4·33)

(b) in Methylenchlorid: 424 (4·31)

(c) in Chloroform: 418 (4·28).

IR (KBr):

1670 sst ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

Raman:

Lösung in Dimethylformamid: 1630 m, 1500 m (Pyrazoldef./konj. DB),
 1270 m (Pyrazoldef.), (Spektrum nur bei geringer Konzentration registrierbar).

^1H -NMR:

90 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, bei 35°C : S 2·26 (3H), S 2·55 (3H), S 3·17 (3H), M 7·1–7·7 (8H), M 7·8–8·0 (2H).

90 MHz, CDCl_3 , bei 35°C : S 2·31 (3H), S 2·55 (3H), S 3·12 (3H), M 7·1–7·7 (8H), M 7·9–8·0 (2H).

90 MHz, CDCl_3 , bei -35°C :

Werte wie bei 35°C , zusätzlich S_{b} 13·9 (1H).

8.6. 1,2-Dihydro-5'-methoxy-2,3,3'-trimethyl-5-oxo-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **7**

0·388 g (1 mMol) 1,2-Dihydro-5'-hydroxy-2,3,3'-trimethyl-5-oxo-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **6** werden in 5 ml Dimethylformamid und 20 ml Aether aufgeschlämmt und unter Rühren mit ätherischer Diazomethanlösung versetzt, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet wird. Nach fünfzehn Minuten dampft man den Aether ab und fällt durch tropfenweise Wasserzugabe zur Dimethylformamidlösung ein gelbes kristallines Produkt. Umkristallisation aus Aethanol ergibt 0·255 g (63% d.Th.) feine gelbe Nadeln vom Schmp. $190\cdot5\text{--}192^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_6\text{O}_2$ (402·5) ber. C 65·65, H 5·51, N 20·89, O 7·95%
 gef. C 65·87, H 5·64, N 20·62, O 8·14%

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 2.25 355 (4.39)

pH' = 7.55 } 355 (4.37)

pH' = 12.00 }

(b) in Methylenchlorid: 361 (4.34)

(c) in Chloroform: 360 (4.35).

IR (KBr):

1650 sst ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

Raman:

Lösung in Dimethylformamid: 1560 schw (konj. DB/Pyrazoldef.), 1400 sst ($\nu\text{N}=\text{N}$ symm), 1290 m (Pyrazoldef.).¹H-NMR:90 MHz, CDCl_3 , bei 35°C:

S 2.50 (3H), S 2.60 (3H), S 3.25 (3H), S 4.55 (3H),

M 7.2–7.9 (10H).

8.7. 5-Hydroxy-5'-methoxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azo-pyrazol **8**

0.24 g (1 mMol) 4-Amino-5-methoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazolhydrochlorid **22·HCl** werden unter Rühren in 20 ml Wasser gelöst und mit einer Lösung von 0.060 g (0.24 mMol) Kupfer(II)-Sulfat-pentahydrat in 5 ml Wasser versetzt.³² Anschliessend gibt man eine Lösung von 0.070 g (1 mMol) Natriumnitrit in 5 ml Wasser tropfenweise zu und rührt nach beendeter Zugabe fünfzehn Minuten. Die Reaktionslösung lässt man langsam in eine Lösung von 0.174 g (1 mMol) 3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolon einfließen, wobei eine gelbe Färbung auftritt. Nach 30 Minuten extrahiert man mit Aether und zieht die Aetherphase mit 1N Natronlauge aus, bis die basische Lösung keine gelbe Färbung mehr zeigt. Ansäuern des basischen Extrakts führt zu einer orangefarbenen Trübung; die saure Lösung wird mit Aether extrahiert und der nach Verdampfen des Aethers erhaltene Rückstand aus Aethanol kristallisiert: 0.070 g (18% d.Th.) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 154°C.

 $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_6\text{O}_2$ (388.4) ber. C 64.93, H 5.19, N 21.64%

gef. C 64.7, H 5.2, N 21.7%

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 2.25 } 397 (4.22)

pH' = 6.25 }

pH' = 12.00 403 (4.27), 364 (4.32)

(b) in Methylenchlorid: 407 (4.27)

(c) in Chloroform: 407 (4.27).

IR (KBr):

1650 st ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1615 m, 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

Raman:

Lösung in Dimethylformamid: 1605 st, 1505 st (konj. DB/Pyrazoldef.), 1275 sst (Pyrazoldef.), 990 schw (Phenyldef.).

¹H-NMR:

90 MHz, CDCl₃, bei 35°C:

S 2·34 (3H), S 2·42 (3H), S 3·96 (3H),

M 7·1–7·8 (8H), M 7·9–8·0 (2H), S_{ba} 13·8 (1H).

8.8. 5,5'-Dimethoxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol 9

0·088 g (0·23 mMol) 5-Hydroxy-5'-methoxy-3,3'-dimethyl-1,1'-diphenyl-4,4'-azopyrazol **8** werden in einer Mischung aus 3 ml Dimethylformamid und 15 ml Aether gelöst. Man gibt ätherische Diazomethanolösung zu, bis keine Blasenbildung mehr auftritt, und dampft den Aether am Rotavapor ab. Nach längerem Stehenlassen kristallisieren aus der Restlösung gelbbraune Kristalle: 0·070 g (66% d.Th.) vom Schmp. 189–191°C.

C₂₂H₂₂N₆O₂ (402·5) ber. C 65·65, H 5·51, N 20·89, O 7·95%
gef. C 65·5, H 5·4, N 20·7, O 8·0%

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 2·25 343 (4·40)

pH' = 7·50 } 343 (4·38)

pH' = 12·00 }

(b) in Methylenchlorid: 348 (4·33)

(c) in Chloroform: 347 (4·37).

IR (KBr):

1600 sst (ν C=N, C=C).

Raman:

Kristall: 1410 st (ν N=N symm) (Keine weiteren Banden. da **9** in kristallinem Zustand und in Lösung schlechte Ramanspektren ergab.).

¹H-NMR:

90 MHz, CDCl₃, bei 35°C:

S 2·48 (6H), S 4·38 (6H), M 7·2–7·7 (10H).

8.9. 3-Methyl-4-methylhydrazono-1-phenyl-5-pyrazolon 31

0·263 g (1·4 mMol) 3-Methyl-4-oxo-1-phenyl-5-pyrazolon **30**³⁶ werden in 10 ml Aethanol vorgelegt und unter Rühren mit einer Lösung von 0·070 g (1·5 mMol) Methylhydrazin in 2 ml Aethanol versetzt; anschliessend kocht man eine Stunde unter Rückfluss. Man engt zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Methanol um: 0·185 g (61% d.Th.) feine gelbe Kristalle vom Schmp. 125–126°C.

C₁₁H₁₂N₄O (216·2) ber. C 61·10, H 5·59, N 25·91%
gef. C 60·9, H 5·6, N 25·7%

UV/VIS:

(a) in 50 Vol. % Methanol/Puffer nach Perrin²⁷:

pH' = 2.25 315 (4.32), 245 (4.19)

pH' = 12.00 275 (4.18), 246 (4.19)

(b) in Methylenchlorid: 318 (4.32), 251 (4.19)

(c) in Chloroform: 319 (4.30), 251 (4.17).

IR (KBr):

1650 sst ($\nu\text{C}=\text{O}$), 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

¹H-NMR:

100 MHz, in CDCl_3 , bei -30°C :

S 2.31 (3H), D 3.55 (3H) J = 5 Hz, M 7.2–7.6 (3H),

M 7.9–8.0 (2H), S_b 12.1 (1H).

8.10. 5-Dimethylamino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol 17

Man unterwirft 0.300 g (0.87 mMol) 5-Dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenyl-pyrazoliumjodid 28 der Kugelrohrdestillation. Bei $230^\circ\text{C}/12$ Torr scheidet sich ein blassgelbes Oel ab: 0.16 g (91% d.Th.).

$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_3$ (201.1) ber. C 71.61, H 7.51, N 20.88%

gef. C 70.9, H 7.7, N 20.8%

MS:

201 M^+ , 186 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 172 ($\text{M}^+ - 29$, unspezifisch),

158 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_5\text{N}$), 77 (Phenylkation).

IR(Film):

2955 st (C-Methyl), 2860 m, 2795 st (N-Methyl),

1600 sst ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

¹H-NMR:

100 MHz, CDCl_3 , bei 35°C :

S 2.26 (3H), S 2.56 (6H), S 5.62 (1H), M 7.2–7.8 (5H).

8.11. 5-Methoxy-3-methyl-4-nitro-1-phenyl-pyrazol 26

Man löst 0.877 g (4 mMol) 3-Methyl-4-nitro-1-phenyl-5-pyrazolon²⁷ in einer Mischung aus 25 ml Aether und 5 ml Dimethylformamid, versetzt unter Rühren mit ätherischer Diazomethanlösung, bis keine Gasbildung mehr auftritt, und entfernt anschliessend durch Ausschütteln mit 0.4 N Natronlauge nicht umgesetztes Nitropyrazolon. Die neutral gewaschene ätherische Restlösung engt man am Rotavapor zur Trockne ein. Umkristallisation des roten Rückstands aus Aethanol ergibt 0.662 g (71% d.Th.) weisse Kristalle vom Schmp. $96\text{--}98^\circ\text{C}$. Anmerkung: Die Lösung darf nicht länger als 90 Minuten bei Raumtemperatur zur Kristallisation stehen, da sonst bereits rote Nebenprodukte ausfallen!

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$ (233.2) ber. C 56.65, H 4.75, N 18.02, O 20.58%

gef. C 56.4, H 4.7, N 17.7, O 20.3%

IR (KBr):

2950 m (C-Methyl), 1600 st ($\nu\text{C}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$).

8.12. 4-Amino-5-methoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazolhydrochlorid **22·HCl**

0.700 g (3 mMol) 5-Methoxy-3-methyl-4-nitro-1-phenyl-pyrazol **26** werden in 100 ml Methanol unter Erwärmen gelöst und mit einer Spatelspitze Raney-Nickel versetzt. Die Hydrierung bei Raumtemperatur ist nach etwa einer Stunde beendet; man filtriert unter Sauerstoffausschluss ab und erhält eine blassgelbe Lösung, die eine dünnschichtchromatographisch einheitliche Substanz enthält. Die Lösung des Amins **22** wird zur Herstellung des Hydrochlorids verwendet.

Eine 0.610 g (3 mMol) enthaltende methanolische Lösung von 4-Amino-5-methoxy-3-methyl-1-phenyl-pyrazol **22** wird unter Luftausschluss am Rotavapor bei 60°C zur Trockne eingengt. Man nimmt den Rückstand in absolutem Äther auf und fällt durch Einleiten von HCl-Gas das blassgelbe Hydrochlorid: 0.675 g (94% d.Th.) blassgelbes Pulver, Zersp. 160°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{OCl} \cdot 0.15 \text{ H}_2\text{O}$ (242.4) ber. C 54.50, H 5.95,
N 17.34, Cl 14.62, H_2O 1.11%
gef. C 54.8, H 5.8,
N 17.3, Cl 14.3, H_2O 1.1%

8.13. 5-Dimethylamino-2,3-dimethyl-1-phenyl-pyrazoliumjodid **28**

6.50 g (19.4 mMol) 5-Chlor-2,3-dimethyl-1-phenyl-pyrazoliumjodid³³ werden in 100 ml Äthanol aufgeschlämmt. Man leitet unter Rühren Dimethylamin-Gas durch die Aufschlämmung, bis eine klare Lösung entstanden ist und die während der Reaktion auf 40–45°C angestiegene Temperatur wieder auf 25°C gesunken ist. Nach Einengen am Rotavapor fällt ein kristalliner Niederschlag aus: 4.24 g (64% d.Th.) weisse Kristalle vom Schmp. 184–185°C.

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{J}$ (343.2) ber. C 45.49, H 5.29, N 12.14, J 36.98%
gef. C 45.19, H 5.29, N 12.16, J 36.7%

8.14. Spektrometrische pK' -Bestimmungen

Zur Bestimmung der pK' -Werte deprotonierbarer Verbindungen stellte man 5×10^{-5} molare bis 1×10^{-4} molare Stammlösungen dieser Verbindungen in Methanol her. Gleiche Volumina Stammlösung und in doppelter Konzentration angesetzte Pufferlösung nach Perrin²⁷ wurden gemischt, woraus die Ionenstärke $I = 0.01$ resultierte. Die UV-VIS-Spektren der Mischlösungen wurden aufgezeichnet und die pH' -Werte der Lösungen mit einer Einstabmesskette gemessen; die Eichung der Einstabmesskette erfolgte mit WTW-Pufferlösungen.

Aus der Auftragung des Extinktionswertes bei den Messwellenlängen gegen pH' resultierten Kurven, die nach bekannten Verfahren³⁷ ausgewertet wurden. Die Genauigkeit des bestimmten pK'-Werts steigt hier mit der Anzahl der im Bereich pH' = pK' ± 1 vermessenen Lösungen. Da nur Abschätzungen der pK'-Werte zu Vergleichszwecken benötigt wurden, gab man sich mit den in Tabelle 10 angegebenen Fehlergrenzen zufrieden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. H. RITTER, *Synthese, Konstitution und Komplexbildung o,o'-disubstituierter Azopyrazolfarbstoffe*, Dissertation, Basel (1976).
2. R. KUHN und F. BAER, *Liebigs Ann. Chem.* **516**, 143 (1953).
3. D. HADZI, *J. Chem. Soc.*, 2143 (1956).
4. R. L. REEVES und R. S. KAISER, *J. Org. Chem.* **35**, 3670 (1970).
5. E. LIPPERT, D. SAMUEL und E. FISCHER, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 155 (1965).
6. R. JONES, A. J. RYAN, S. STERNHELL und S. E. WRIGHT, *Tetrahedron* **19**, 1497 (1963).
7. V. BEKAREK, J. DOBAS, J. SOCHA, P. VETESNIK und M. VECERA, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **35**, 1406 (1969).
8. F. A. SNAVELY und C. H. YODER, *J. Org. Chem.* **33**, 513 (1968).
9. G. LAMM, Dissertation, Universität Basel (1969).
10. W. PELZ, *Amer. Pat. No. 2 950 273 v. 23.8.1960* (C.A. **55**, 2116 (1961)).
11. H. BALLI, *Angew. Chem.* **70**, 442 (1958); *Liebigs Ann. Chem.* **647**, 11 (1961).
12. H. BALLI und R. GIPP, *Liebigs Ann. Chem.* **699**, 133 (1966).
13. H. BALLI und L. FELDER, *Helv. Chim. Acta* **61**, 108 (1978).
14. L. G. SILLEN und A. E. MARTELL, *Stability Constants of Metal Ion Complexes*, The Chemical Society, London (1964).
15. A. R. KATRITZKY, *Chimia* **24**, 134 (1970).
16. A. R. KATRITZKY und F. W. MAINE, *Tetrahedron* **20**, 299 (1964).
17. C. V. STEAD, in: *The Chemistry of Synthetic Dyes*, (K. Venkataraman), Vol. 3, S. 249, Academic Press, New York und London (1970).
18. C. N. R. RAO, *Chemical Application of Infrared Spectroscopy*, Academic Press, New York und London (1963).
19. F. R. DOLLISH, W. G. FATELEY und F. F. BENTLEY, *Characteristic RAMAN Frequencies of Organic Compounds*, J. Wiley & Sons, New York (1974).
20. L. M. JACKMANN und S. STERNHELL, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford (1969).
21. J. N. MURRELL, *Elektronenspektren organischer Moleküle*, Hochschultaschenbücher-Verlag, Mannheim (1967).
22. J. ELGUERO, R. JACQUIER und G. TARRAGO, *Bull. Soc. Chim. France*, 2990 (1966).
23. L. KNORR, *Liebigs Ann. Chem.* **238**, 137 (1887).
24. F. A. SNAVELY, W. S. TRAHANOVSKY und F. H. SUYDAM, *J. Org. Chemistry*, **27**, 994 (1962).
25. W. PELZ, W. PUESCHEL, H. SCHELLENBERGER und K. LOEFFLER, *Angew. Chem.* **72**, 967 (1960).
26. C. H. YODER, R. C. BARTH, W. M. RICHTER und F. A. SNAVELY, *J. Org. Chemistry* **37**, 4121 (1972).
27. D. D. PERRIN, *Austr. J. Chem.* **26**, 572 (1963).
28. R. G. BATES und G. SCHWARZENBACH, *Helv. Chim. Acta* **38**, 699 (1955).
29. C. L. DE LIGNY, H. LORIAUX und A. RITTER, *Rec. Trav. Chim.* **80**, 725 (1961).
30. W. LUETTKE, Private Mitteilung, vgl. H. SIEGHOLD und W. LUETTKE, *Angew. Chem.* **87**, 63 (1975).

31. L. KNORR und T. GEUTHER, *Liebigs Ann. Chem.* **293**, 55 (1896). L. KNORR und F. STOLZ, *Liebigs Ann. Chem.* **293**, 58 (1896).
32. DRP 171 024 und 172 446 (*Friedländer* **8**, 554 (1908)).
33. A. MICHAELIS und R. PASTERNAK, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **32**, 2398 (1899).
34. F. STOLZ, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **36**, 3279 (1903).
35. F. SACHS und H. BARSCHALL, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **35**, 1437 (1902).
36. A. HOF, Dissertation, Universität Basel (1972).
37. H.-H. PERKAMPUS und T. ROESSEL, *Z. Elektrochem.* **60**, 1102 (1956).