

Thermisch und Photochemisch Induzierte Bildung von Polymethinen aus N-Alkylaminophenyl-pyrazolinon-malononitrilen. Synthesen mit Nitrilen, LXXXI

Hans Junek & Manfred Klade

Institut für Organische Chemie der Karl-Franzens Universität Graz,
A-8010 Graz, Heinrichstraße 28, Austria

(Received 18 November 1987; accepted 14 December 1987)

ABSTRACT

4-Dicyanomethylene-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one and 3-amino-4-dicyanomethylene-1-phenyl-2-pyrazolin-5-one react with N-alkylanilines to give colourless adducts. By heating or by photolysis elimination of cyanide leads to deeply coloured N-alkylaminophenyl-cyanomethylene-pyrazolinones, to be classified as heptamethines with absorption maxima from 525 to 560 nm.

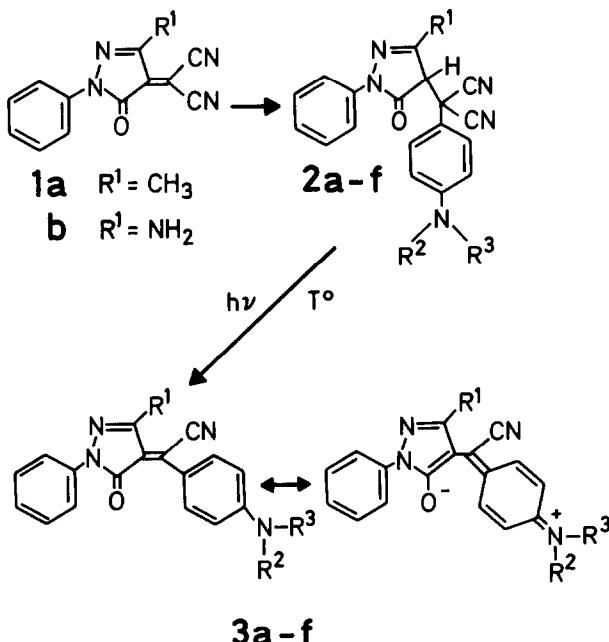
ZUSAMMENFASSUNG

4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-pyrazolin-5-on bzw. 3-Amino-4-di-cyanmethylen-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on reagieren mit N-Alkylanilinen zu farblosen Addukten. Daraus können thermisch oder photochemisch unter Eliminierung von Cyanid die tief gefärbten N-Alkylaminophenyl-cyanmethylen-pyrazolinone erhalten werden, welche Heptamethine mit Absorptionsmaxima von 525 bis 560 nm darstellen.

Die Entwicklung thermographischer Aufzeichnungsverfahren spielt eine zunehmend wichtige Rolle in der modernen Farbstoffchemie.^{2,3} Thermoindikatoren für die Datenspeichertechnik sollen hohe Reaktionsgeschwindigkeit, Irreversibilität der Farbstoffbildung und ausreichende

Farbstärke der gebildeten Farbstoffe aufweisen. Solchen Anforderungen entsprechen in vielen Beziehungen die von Junek und Mit^{4,5} beschriebenen Addukte von *N*-alkylsubstituierten Anilinen an 2-Dicyanmethylen-indandion-1,3, die beim Erhitzen bzw. photochemisch in die violett gefärbten *N*-Alkylaminophenyl-1,3-dioxo-indanyliden-acetonitrile übergehen.⁶ Durch entsprechende kovalente Fixierung der Ausgangsaddukte an polymere Träger konnten damit auch in anwendungstechnischer Hinsicht entsprechende Möglichkeiten aufgezeigt werden.⁷ Ein Nachteil dieser *N*-Alkylaminophenyl-1,3-dioxo-indanyl-malononitrile liegt darin, daß sie schwach gelblich gefärbt sind (λ_{max} 385–410 nm)⁴ und 1,3-Indandion ein relativ teures Ausgangsmaterial darstellt.

Auf der Suche nach reaktiven Dicyanmethylenverbindungen mit günstigeren Eigenschaften haben Junek und Mit.¹ kürzlich die Darstellung und



2, 3	<i>R</i>¹	<i>R</i>²	<i>R</i>³
a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
b	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
c	CH ₃	H	C ₂ H ₅
d	NH ₂	CH ₃	CH ₃
e	NH ₂	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
f	NH ₂	H	C ₂ H ₅

Eigenschaften von 4-Dicyanmethylen-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (**1a**) und 3-Amino-4-dicyanmethylen-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on (**1b**) beschrieben und deren bemerkenswerte Eigenschaften untersucht. Setzt man *N,N*-Dimethyl-, bzw. *N,N*-Diethyl- oder *N*-Ethylanilin in Eisessig mit den Dicyanmethylenpyrazolinonen **1a,b** bei maximal 50°C um, werden die farblosen Addukte **2a–2f** erhalten. Daraus können thermisch oder photochemisch die in Lösung tief violett gefärbten *N*-Alkylaminophenyl-cyanomethylen-pyrazolinone **H3a–3f** erhalten werden. Die präparative Thermolyse wird vorteilhaft in Dimethylformamid durchgeführt, die Photolyse mittels eines Quecksilberniederdruckbrenners in methanolischer Lösung. Die Photostabilität der gebildeten Polymethine ist bemerkenswert hoch.

Die thermische Umwandlung von **2a–2f** in **3a–3f** kann auch ohne Lösungsmittel erfolgen, so sind die Schmelzpunkte der Addukte die Umwandlungspunkte. Auch Papier und diverse Kunstharzlacke sind geeignete Trägermaterialien der Addukte für eine Farbstoffbildung. Nach Uray & Trathnigg⁸ entspricht der Mechanismus einem anionischen E1 cB-Vorgang mit einer Ionenpaarbildung nach der Ablösung eines Protons und des Cyanidions im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Farbstoffe **3a–3f** sind neutrale Heptamethine mit einem λ_{\max} zwischen 525 und 560 nm.

TABELLE 1
Nomenklatur und elementaranalytische Daten von **2a–2f**

	<i>Summenformel</i> <i>Molmasse</i>	<i>Elementaranalyse (%)</i>			
		<i>Ber.</i>	<i>C</i>	<i>H</i>	<i>N</i>
		<i>Gef.</i>			
<i>... 4-(1-phenyl-3-methyl-2-pyrazolin-5-on)-malononitril</i>					
2a	<i>4'-N,N</i> -Dimethylaminophenyl- 357·4	70·57 70·24	5·36 5·37	19·59 19·33	
2b	<i>4'-N,N</i> -Diethylaminophenyl- 385·5	71·66 70·57	6·01 6·01	18·24 17·93	
2c	<i>4'-N</i> -Ethylaminophenyl- 357·4	70·57 70·63	5·36 5·37	19·59 19·61	
<i>... 4-(3-amino-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on)-malononitril</i>					
2d	<i>4'-N,N</i> -Dimethylaminophenyl- 358·4	67·03 66·81	5·06 5·29	23·45 23·26	
2e	<i>4'-N,N</i> -Diethylaminophenyl- 386·5	68·38 68·37	5·74 5·88	21·74 21·79	
2f	<i>4'-N</i> -Ethylaminophenyl- 358·4	67·03 67·26	5·06 4·63	23·45 23·82	

TABELLE 2
Experimentelle und spektroskopische Daten 2a-2f

Schmp. ^a (°C)	Ausb. (% d. Th.)	IR(KBr) (cm ⁻¹)	¹ H-NMR (DMSO-d ₆) (ppm)	$\lambda_{\text{max}}(\text{CH}_3\text{OH})$ (nm)
2a	160	86	1610, 1520, 1365, 750, 700 2970, 1620, 1605, 1520, 1400, 700	1.9 (s, 3H), 2.95 (s, 6H), 6.6-7.8 (m, 9H) 1.1 (t, 6H), 1.9 (s, 3H), 3.3 (q, 4H), 6.7-7.8 (m, 9H)
2b	180	99	3395, 2960, 1630, 1560, 1520	1.2 (t, 3H), 1.9 (s, 3H), 3.1 (q, 2H), 6.6-8.0 (9H)
2c	178	89	3470, 3220, 3140, 1710, 1620, 1365	3.0 (s, 6H), 5.8 (s, breit, 2H), 6.7-7.8 (m, 9H)
2d	162	80	3480, 2970, 1620, 1550, 1520	1.1 (t, 6H), 3.1-3.6 (m, 5H), 5.8 (s, breit, 2H), 6.6-7.8 (m, 9H)
2e	188	92	3480, 3390, 2980, 1620, 1560, 1520, 1400	1.2 (t, 3H), 2.8-3.5 (q, 2H), 5.7.5 (s, breit, 2H), 6.7-7.8 (m, 9H)
2f	170	86		270

^a Die angegebenen Werte wurden auf der Kofler-Heizbank bestimmt, bereits 30-40°C niedriger beginnt jedoch die Verfärbung durch Umwandlung in 3a-3f.

unter Einbezug der Carbonylgruppe zur Formulierung der polaren Grenzstruktur.⁹

EXPERIMENTELLER TEIL

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat nach Dr Tottoli der Fa. Büchi bzw. Kofler-Heizbank der Fa. Reichert; UV-VIS-Spektren: Perkin-Elmer Hitachi 200; IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; ¹H-NMR: Varian 360A (TMS als innerer Standard); Massenspektren: (70 eV) Varian MAT 111.

Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von 1a,b mit sek. und tert. aromatischen Aminen zu den Addukten 2a-2f

8.5 mmol 1a,b werden zusammen mit 16.0 mmol aromatischem Amin in 30 ml Eisessig bei Raumtemperatur gerührt, wobei rasch Entfärbung und Niederschlagsbildung erfolgt. Man röhrt weitere 2 h bei 30–50°C, saugt ab und wäscht mit Ethanol oder Essigester. Die Verbindungen fallen analysenrein an.

Nomenklatur und elementaranalytische Daten finden sich in Tabelle 1, experimentelle und spektroskopische Daten in Tabelle 2.

TABELLE 3
Nomenklatur und elementaranalytische Daten von 3a-3f

	Summenformel molmasse	Elementaranalyse (%)		
		Ber.	C	H
<i>4-(...cyanmethylen)-3-methyl-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on</i>				
3a 4'-N,N-Dimethylaminophenyl-	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O 330.4	72.72 73.01	5.45 5.73	16.97 16.98
3b 4'-N,N-Diethylaminophenyl-	C ₂₂ H ₂₂ N ₄ O 358.5	73.72 73.89	6.18 5.68	15.63 15.23
3c 4'-N-Ethylaminophenyl-	C ₂₀ H ₁₈ N ₄ O 330.4	72.72 73.02	5.45 5.44	16.97 16.70
<i>3-Amino-4-(...cyanmethylen)-1-phenyl-2-pyrazolin-5-on</i>				
3d 4'-N,N-dimethylaminophenyl-	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O 331.4	68.87 68.96	5.17 5.13	21.13 21.30
3e 4'-N,N-diethylaminophenyl-	C ₂₁ H ₂₁ N ₅ O 359.5	70.08 69.95	6.02 6.15	19.44 18.67
3f 4'-N-ethylaminophenyl-	C ₁₉ H ₁₇ N ₅ O 331.4	68.87 68.55	5.17 5.09	21.13 20.98

TABELLE 4
Experimentelle und spektroskopische Daten zu **3a–3f**

	Schmp. ^a (°C)	Ausbeute (% d. Th.)	MS (M.+)	IR (KBr)	UV-VIS (Methanol)	
					nm	(ε)
3a	169	82	330	1680, 1610	250	(17 600)
					545	(23 100)
3b	133	90	358	1680, 1605, 1360, 1070	250	(16 500)
					560	(24 000)
3c	203	86	330	3360, 1670, 1610, 1335	255	(26 400)
					540	(27 000)
3d	182	68	331	1675, 1610, 1340, 1290	265	(33 600)
					525	(24 600)
3e	188	70	—	3340, 1675, 1610, 1350, 1270	265	(17 000)
					535	(18 500)
3f	222	78	331	3380, 1680, 1640, 1610	260	(26 600)
					525	(28 700)

^a Die Substanzen schmelzen unter Zersetzung.

Allgemeine Vorschrift für die Polymethinbildung aus **2a–2f** zu **3a–3f**

(a) Thermisch

3 mmol **2a–2f** werden in 10 ml Dimethylformamid 0·5 bis 1·5 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt.† Es wird abgekühlt und unter Röhren Wasser zugefügt, wobei **3a–3f** in Form grünschwarzer Kristalle ausfällt. Es wird aus Xylol oder Toluol umkristallisiert.

(b) Photochemisch

Eine 0·2%ige Lösung des Adduktes **2a–2f** in Methanol wird bei Raumtemperatur mit einem Hg-Niederdruckbrenner 24 h bestrahlt.†

Ein Großteil **3a–3f** fällt dabei aus und wird abgesaugt. Der Rest kann durch Eindampfen der methanolischen Lösung gewonnen werden.

Die Produkte sind analysenrein.

Nomenklatur und elementaranalytische Daten in Tabelle 3, experimentelle und spektroskopische Angaben in Tabelle 4.

LITERATUR

1. Junek, H., Klade, M., Sterk, H. & Fabian, W., *Monatsh. Chem.*, (1988) im Druck.
2. Griffiths, J., *Chem. Br.*, **22** (1986), 997.

† Die Vollständigkeit der Umsetzung wird am Dünnschichtchromatogramm (Toluol:Aceton 2:1) überprüft, da durch Erwärmen der Dünnschichtfolie noch vorhandenes Ausgangsprodukt **2a–2f** in **3a–3f** umgewandelt und daher violett wird.

3. Kämpf, G., *Nachr. Chem. Techn. Lab.*, **35** (1987), 255.
4. Junek, H., Hermetter, A., Fischer-Colbrie, H. & Aigner, H., *Tetrahedron Lett.*, **32** (1973), 2993.
5. Junek, H., Fischer-Colbrie, H. & Hermetter, A., *Z. Naturforsch.*, **32b** (1977), 898.
6. Lonza AG (Schweiz), Erf. Junek, H. & Fischer-Colbrie, H., OE-Pat. 331 234 (1976); *idem*. Brit. Pat. 1 416 017 (1974); *idem*. Brit. Pat. 1 458 956 (1975); *idem*. Fr. Demande 2 274 033 (1976), *Chem. Abstr.*, **85** (1976), 94128; *idem*. DOS 2 431 355 (1975), *Chem. Abstr.*, **83** (1975), 12214; *idem*. DOS 2 429 424 (1975), *Chem. Abstr.*, **82** (1975), 170480.
7. Trathnigg, B., Uray, G. & Junek, H., *Angew. Makromol. Chem.*, **79** (1979), 207.
8. Uray, G. & Trathnigg, B., *Angew. Makromol. Chem.*, **79** (1979), 223.
9. Pat. angem.