

Kurze Mitteilungen

Bis am 15. des Monats bei der Redaktion eingehende Kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht. Es werden auch Manuskripte aus dem Ausland angenommen

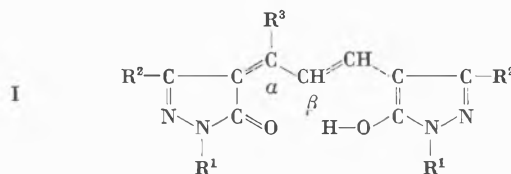
Neues Verfahren zur Darstellung α -substituierter Pyrazolon-(5)-trimethin-oxonole*

Summary

A simple synthesis of chain-substituted pyrazolone-trimethin-oxonols is described. A probable reaction mechanism is discussed.

Trimethin-oxonole des Pyrazolons, die in α -Stellung der Trimethinkette substituiert sind, lassen sich schwierig darstellen. Die Synthese nach einem im Jahre 1938 patentierten Verfahren¹ führt erfahrungsgemäß nur zu unbefriedigenden Ergebnissen. Erst in den letzten Jahren

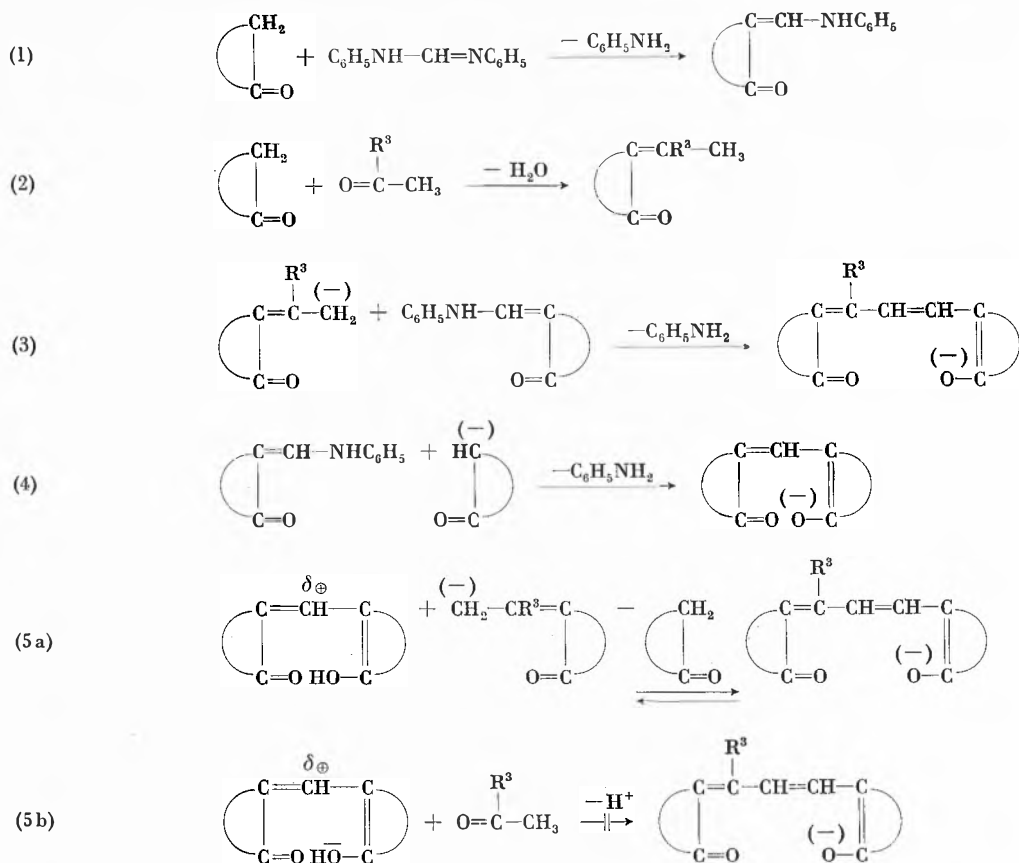
wurden Zwischenprodukte synthetisiert, die es gestatten, einzelne Farbstoffe vom Typ I darzustellen².



* Vorläufige Mitteilung. Eingegangen am 7. März 1970.

¹ B. GASPAR, Brit. Pat. 515 998; *Chem. Zbl.* 1940, II 2571.

² a) E.-A. JAUER, Dissertation, Technische Universität, Dresden 1966. b) B. HIRSCH und E.-A. JAUER, DWP (DDR) 54 366 (8. Januar 1965/5. März 1967). c) B. HIRSCH und E. FÖRSTER, *Chimia* 20 (1966) 126.



Im Rahmen unserer Arbeiten über die Synthesemöglichkeiten von Trimethin-oxonolen fanden wir ein einstufiges Verfahren zur Darstellung von Farbstoffen entsprechend Formel I.

Zwei Mole eines Pyrazolons, ein Mol eines Methylketons und ein Mol Diphenylformamidin werden in basischem Medium, beispielsweise in Gegenwart eines Moles Triäthylamin oder eines halben Moles Kaliumcarbonat, miteinander umgesetzt. Zweckmäßigerweise verwendet man ein polares Lösungsmittel, durch dessen Siedepunkt gleichzeitig die Reaktionstemperatur, die zwischen 60 und 100 °C liegen sollte, bestimmt wird.

Wir nehmen an, daß die Reaktion über die folgenden Teilschritte verläuft.

Experimentell lassen sich alle Einzelschritte belegen. Obwohl der Weg über (3) möglich ist, sprechen sowohl die starke Bildungstendenz des Monomethin-oxonols nach (4) als auch die lange Reaktionsdauer (4 bis 5 Stunden) für eine Synthese entsprechend (5a). Nukleophile Substitutionen an Monomethin-oxonolen sind schon mehrfach beschrieben worden³. Insbesondere der Reaktionsschritt (5a) kann als eine der Umkehrung der bei den Polymethin-oxonolen aufgefundenen Aminolyse^{2, 4} ana-

loge Reaktion angesehen werden. Als experimentellen Beweis dafür, daß die Reaktion höchstwahrscheinlich über (5a) und nicht über (5b) verläuft, ist die Tatsache anzusehen, daß mit reinem Monomethin-oxonol und Methylketon in Gegenwart einer Base kein Trimethin-oxonol erhalten wird. Das Trimethin-oxonol bildet sich erst nach Zugabe einer geringen Menge (z. B. 1/10 Mol) des entsprechenden Pyrazolons.

R ¹	R ²	R ³	Schmp.①	Abs. max.② (nm)	Ausbeute	% Farbstoff③ im Rohprodukt
Phenyl	Methyl	Methyl	159–161°	539	100%	91%
Phenyl	Methyl	Phenyl	222° Zers.	544	57%	65%
4-Sulfo-phenyl	Methyl	Methyl	Zers.	535		
H	Methyl	Methyl	300°	541		
Phenyl	Phenyl	Methyl		558		
Phenyl	Methyl	1-Naphthyl	220–225° Zers.	549	41%	46%

① Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

② Die Spektren wurden mit dem Spektralphotometer CF4 der Firma Optica-Milano aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Methanol, das 1/100 Mol Triäthylamin pro Liter enthielt.

③ Der Farbstoffgehalt im Rohprodukt wurde kolorimetrisch bestimmt. Bei Farbstoffen, die nicht analysenrein erhalten wurden, erfolgte keine Angabe der Ausbeute bzw. Reinheit des Rohproduktes.

³ J. D. KENDALL und J. R. MAJER, Brit. Pat. 551 718 (9. September 1951). S. HÜNIG, *Liebigs Ann.* 574 (1951) 112. J. J. JENNEN, Vortrag an der G.D.Ch.-Hauptversammlung am 22. September 1967 in Berlin.

⁴ H. E. NIKOLAJEWSKI *et al.*, *Angew. Chem.* 78 (1966) 1063.

An der Methinkette unsubstituierte Trimethinonole erhält man, wenn statt eines Methylketons funktionelle Derivate des Acetaldehyds, wie z.B. Acetal, Vinyläther oder Paraldehyd, eingesetzt werden. Da diese Farbstoffe nur in geringen Ausbeuten und ungenügender Reinheit anfallen, erscheint die Synthese nach bereits bekannten Verfahren sinnvoller⁵.

⁵ F.M.HAMER, *Cyanine Dyes and Related Compounds*, S.464ff., J.Wiley & Sons, New York 1964.

BODO HIRSCH und ECKHART FÖRSTER

Sektion Chemie, Bereich Organische Chemie
der Technischen Universität Dresden,
Mommensenstraße 13, 8027 Dresden (DDR)