

Georg Manecke, Gerhard Ramlow, Winfried Storck und Wolfgang Hübner

Über 3-Vinyl-pyrazolochinone

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, und dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

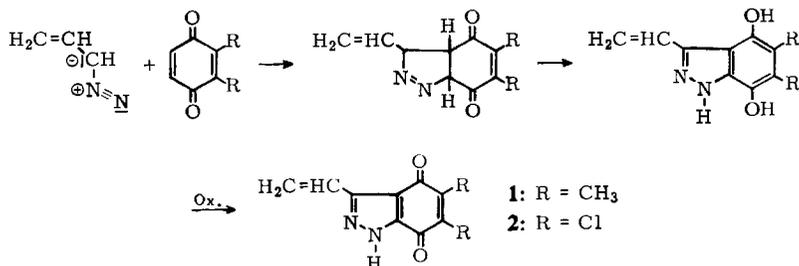
(Eingegangen am 15. April 1967)

Durch Addition von Vinyl Diazomethan an Chinone werden 3-Vinyl-pyrazolochinone (1–4) dargestellt. Ihr chemisches Verhalten wird untersucht.

Alle bisher hergestellten Redoxharze auf Chinonbasis enthalten die homocyclischen Benzo-, Naphtho- und Anthrachinone als Redoxsysteme. Zur Verbesserung der Eigenschaften solcher Harze erschien uns die Darstellung polymerisationsfähiger vinyl-substituierter heterocyclischer Chinone interessant, da solche Chinone sich oft durch hohe chemische Stabilität auszeichnen, die eine der Voraussetzungen für eine völlige Reversibilität der Redoxprozesse an Harzen ist. Sehr gut zugänglich sind die Pyrazolochinone, die sich durch 1,3-dipolare Cycloaddition an die freie C=C-Bindung von Chinonen darstellen lassen¹⁾.

Wir fanden, daß man direkt zu polymerisationsfähigen Verbindungen gelangt, wenn man ein Diazoalken — z. B. Vinyl Diazomethan²⁾ — addiert.

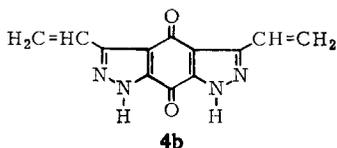
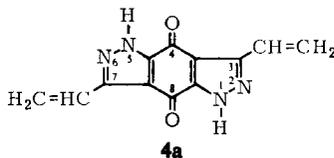
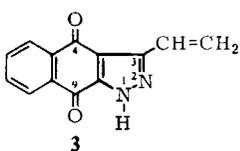
Mit 2,3-Dimethyl- und 2,3-Dichlor-benzochinon-(1.4) erhält man die Pyrazolobenzochinone (Indazolochinone) **1** und **2**:



Die ätherische Lösung des Vinyl Diazomethans wird zu der des Chinons in einem inerten Lösungsmittel bei 0–10° gegeben. Das aus dem Primäraddukt sich bildende Hydrochinon wird leicht durch überschüssiges Ausgangschinon, Luftsauerstoff oder Eisen(III)-chlorid oxydiert. In gleicher Weise entstehen durch Addition an α -Naphtho- und Benzochinon-(1.4) die Pyrazolochinone **3** und **4a** (**4b**):

1) z. B. 1a) H. v. Pechmann und E. Seel, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 2292 (1899); 1b) L. F. Fieser und M. A. Peters, J. Amer. chem. Soc. **53**, 4080 (1931); 1c) C. J. P. Spruit, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **74**, 737 (1955).

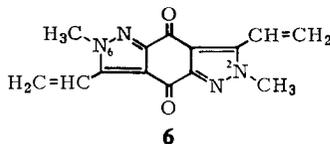
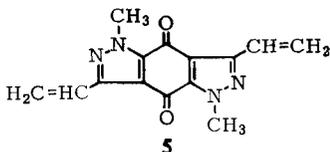
2) 2a) Ch. D. Hurd und S. C. Lui, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2656 (1935); 2b) D. W. Adamson und J. Kenner, J. chem. Soc. [London] **1935**, 286; 2c) D. W. Adamson und J. Kenner, ebenda **1937**, 1551; 2d) J. Marx und L. Marx-Moll, Chem. Ber. **87**, 1499 (1954).



Das Divinyl-benzodipyrazolchinon ist, wie aus dem Dünnschichtchromatogramm hervorgeht, einheitlich. Wir schreiben ihm die Konstitution **4a** zu, ohne aber **4b** ausschließen zu können.

Die 1,3-dipolare Cycloaddition von Vinyldiazomethan an Chinone verläuft sehr schnell. Deshalb tritt keine Ausbeutenminderung durch die — langsamere — Cyclisierung des Vinyldiazomethans zum Pyrazol^{2a, b, 3)} auf.

Die Pyrazolochinone sind so acid, daß sie sich leicht in wäßrigem Alkali lösen. Bei Alkylierungen erhält man Gemische von *N*¹- und *N*²-substituierten Verbindungen. *Brockmann* und *Reschke* gelang es erstmals, durch eine unabhängige Synthese des 2-Methyl-4,9-dihydro-2*H*-benz[*f*]indazol-chinons-(4,9) („2-Methyl-pyrazolonaphthochinons“) (analog Formel 3) den Methyl-Isomeren Strukturformeln zuzuordnen⁴⁾. Da unsere *N*-Alkyl-Isomeren der 3-Vinyl-pyrazolochinone die gleichen Unterschiede in Löslichkeit, Schmelzpunkt und Farbtiefe zeigen wie die von *Brockmann* hergestellten, schreiben wir den tiefer schmelzenden, besser löslichen und tiefer farbigen Verbindungen die *N*¹-Alkyl-Struktur zu. Die von **3** und **4a** abgeleiteten 1-Alkyl-pyrazolochinone zeigen im IR-Spektrum bei 920—930/cm und die 2-Alkyl-Derivate bei 970 bis 990/cm eine starke Absorptionsbande^{*)}. Das Divinyl-benzodipyrazolchinon **4a** gibt bei der zweifachen Methylierung mit Dimethylsulfat statt der möglichen drei *N*-Methyl-Isomeren nur zwei, von denen das besser lösliche bei 920/cm und das schlechter lösliche bei 975/cm im IR-Spektrum eine starke Bande zeigen. Vom 2,6-Dimethyl-Isomeren (**6**) läßt sich keine Hydrochinonstruktur formulieren. Tatsächlich kann man auch nur **5** reversibel reduzieren und oxydieren. Aus **6** erhält man zwar mit alkalischer Dithionitlösung eine rote Küpe, doch kann man durch Oxydation **6** nicht wieder gewinnen.



^{*)} s. auch „Über *N*-Vinyl-pyrazolochinone“, *G. Manecke* und *G. Ramlow*, in Vorbereitung.

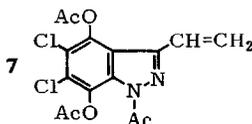
³⁾ *A. Ledwith* und *D. Parry*, *J. chem. Soc. [London]* **1967** B, 41.

⁴⁾ *H. Brockmann* und *T. Reschke*, *Tetrahedron Letters [London]* **1965**, 4593.

Bei der Umsetzung der Alkalisalze der Pyrazolochinone mit Sultonen⁵⁾ erhält man sulfalkylierte, wasserlösliche Chinone, die für die Darstellung hydrophiler Polymerer von besonderer Bedeutung sind. Bei Sulfalkylierungen der 3-Vinyl-pyrazolochinone isoliert man nur die *N*¹-sulfalkylierten Verbindungen, offenbar weil die 2-Stellung zu stark behindert ist. Schon bei Methylierungen der 3-Vinyl-pyrazolochinone fanden wir die *N*¹-Isomeren bevorzugt; ist die 3-Stellung nicht substituiert, ist der Anteil der *N*²-Isomeren größer.

Es ist bekannt, daß 2.3-Dimethyl-naphthochinone empfindlich gegen Alkalien sind^{6,7)}; die Chinone reagieren über ein Methylen-Tautomeres zu dimeren Produkten weiter⁷⁾. Dagegen erweist sich das 5.6-Dimethyl-3-vinyl-chinon **1** als recht stabil. Eine Verfärbung tritt erst bei Erwärmen in stark alkalischer Lösung auf. Diese Stabilität läßt sich dadurch erklären, daß sich in alkalischer Lösung das Anion ausbildet (Deprotonierung des NH). Erwartungsgemäß sind die *N*-Methyl-Derivate wieder alkaliempfindlich.

Die *N*-unsubstituierten Vinyl-pyrazolochinone sind, mit Ausnahme von **2**, in den meisten organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich. Sie lösen sich jedoch gut in Dimethylformamid (DMF) oder Dimethylsulfoxid (DMSO). In DMF oder DMSO können **1**, **3** und **4a** gut radikalisch polymerisiert werden. Das Chinon **4a** wirkt dabei durch seine zwei Vinylgruppen als Vernetzer. Chinon **2** läßt sich nicht polymerisieren, da sein Redoxpotential durch die beiden Substituenten so stark erhöht ist, daß die Verbindung ihre Polymerisation durch Radikalkettenabbruch selbst inhibiert. Das Triacetat **7** des entsprechenden Hydrochinons ist poly-



merisationsfähig. Auch die *N*-alkylierten Chinone können polymerisiert werden, die sulfalkylierten sogar in Wasser oder Eisessig/Wasser. Über die Herstellung von Redoxpolymeren auf der Basis der hier beschriebenen Chinone soll an anderer Stelle berichtet werden.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Heizmikroskop nach Kofler bestimmt. Sämtliche IR-Spektren wurden als KBr-Preßlinge mit einem Perkin-Elmer-Infrarotspektrographen, Modell 237, der mit einem Polystyrol-Film geeicht war, aufgenommen.

5.6-Dimethyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1*H*-indazolchinon-(4.7) (**1**) sowie 3-Vinyl-4.9-dihydro-1*H*-benz[*f*]indazol-chinon-(4.9) (**3**) und 3.7-Divinyl-1.4.5.8-tetrahydro-benzo[1.2-*c*:4.5-*c'*]dipyrazol-chinon-(4.8) (**4a**): Eine auf 0° gekühlte ätherische Lösung von ca. 0.1 Mol Vinyl-diazomethan, hergestellt aus 61 g (0.3 Mol) Methyl- $[\beta$ -(nitroso-allyl-amino)-isobutyl]-keton („Nitroso- β -allylaminoisobutylmethylketon“^{2c)}), wird zur Lösung von a) 15 g 2.3-Dimethyl-benzochinon-(1.4) in 100 ccm Äther, b) 20 g Naphthochinon in 250 ccm Benzol, c) 15 g Benzochinon-(1.4) in 200 ccm Äther gegeben. Nach kurzer Zeit hellt sich die Lösung etwas auf und feine Kristalle scheiden sich ab. Nach ca. 1 Stde. wird zur vollständigen Oxydation mit 25 g FeCl₃·6H₂O in 200 ccm Wasser geschüttelt. Darauf wird abgesaugt und mit wenig kaltem Methanol gewaschen. Man erhält nach dem Trocknen:

⁵⁾ Sa) J. A. Hellberger, G. Manecke und H. M. Fischer, Liebigs Ann. Chem. **562**, 23 (1949);

^{5b)} J. A. Hellberger, G. Manecke und R. Heyden, ebenda **565**, 22 (1949).

⁶⁾ E. Bergmann und F. Bergmann, J. org. Chemistry **1939**, 125.

⁷⁾ K. Chandrasenan und R. H. Thomson, J. chem. Soc. [London] **1966**, 123.

a) 9.4 g **1**, gelbe Nadeln aus Äthanol, Schmp. 247–250° (Braunfärbung).

$C_{11}H_{10}N_2O_2$ (202.1) Ber. C 65.40 H 4.98 N 13.86 Gef. C 65.28 H 5.09 N 13.96

b) 13.2 g **3**, feine farblose Nadeln aus Aceton, Schmp. 205–215° (teilweise Polymerisation).

$C_{13}H_8N_2O_2$ (224.2) Ber. C 69.70 H 3.59 N 12.50 Gef. C 69.37 H 3.54 N 12.67

c) 9.0 g **4a**, sehr fein kristallin aus DMF, schmilzt nicht bis 300°, wird durch seine Dimethyl-derivate charakterisiert.

5.6-Dichlor-3-vinyl-4.7-dihydro-1H-indazolchinon-(4.7) (**2**): Eine wie oben hergestellte, ca. 0.1 Mol enthaltende Vinyl Diazomethan-Lösung gibt man zu 35 g 2.3-Dichlor-benzochinon-(1.4) in 2.4l Ligroin (110°) bei 0°. Es wird mehrmals umgeschüttelt und nach 1 Stde. auf –10° gekühlt. Das abgeschiedene **2** wird abgesaugt und getrocknet: 15.5 g gelbe Nadeln aus Petroläther (60°)/Aceton (4:1), Schmp. 196–199°.

$C_9H_4Cl_2N_2O_2$ (243.1) Ber. C 44.50 H 1.66 Cl 29.15 N 11.55

Gef. C 44.65 H 1.62 Cl 29.19 N 11.59

N-Methyl-pyrazolochinone (Tab.): 10 mMol des Pyrazolochinons werden in 200 ccm wäbr. 0.1 n KOH gelöst und dann mit 15 mMol Dimethylsulfat geschüttelt (für **4a** werden doppelte Mengen KOH und Dimethylsulfat benötigt). Das Gemisch der *N*-Methyl-Isomeren scheidet sich in wenigen Sek. feinkristallin ab. Nun wird noch 20 Min. zur Zerstörung des überschüss. Dimethylsulfats auf dem Wasserbad erhitzt, abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Isomeren werden an mit Silicagel (0.05–0.20 mm) gefüllten Säulen (2×35 cm für Mengen bis zu 0.3 g; 3×45 cm für Mengen bis zu 1.5 g) mit Chloroform als Laufmittel getrennt. Die 1-Methyl-Verbindungen laufen schneller.

Aus den Chinonen **1–4** dargestellte Methyl-derivate

Verbindung	Schmp. ^{a)}	Ausb. (%)	IR ^{b)} (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Ber. Gef.	Analyse		
						C	H	N
1.5.6-Trimethyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1H-indazolchinon-(4.7) (aus 1)	142–144°	80.0	—	$C_{12}H_{12}N_2O_2$ (216.2)	66.77 5.58 12.96 66.35 5.36 12.94			
2.5.6-Trimethyl-3-vinyl-4.7-dihydro-2H-indazolchinon-(4.7) (aus 1)	227–229°	8.8	—		66.77 5.58 12.96 66.56 5.38 12.90			
5.6-Dichlor-1-methyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1H-indazolchinon-(4.7) (aus 2)	165–166°	76.2	—	$C_{10}H_6Cl_2N_2O_2$ (257.1)	46.75 2.52 10.90 ^{c)} 46.85 2.48 11.07			
5.6-Dichlor-2-methyl-3-vinyl-4.7-dihydro-2H-indazolchinon-(4.7) (aus 2)	183–184°	9.0	—		46.75 2.52 10.90 ^{d)} 46.70 2.36 10.95			
1-Methyl-3-vinyl-4.9-dihydro-1H-benz[<i>l</i>]indazol-chinon-(4.9) (aus 3)	142–143°	74.0	930	$C_{14}H_{10}N_2O_2$ (238.2)	70.70 4.24 11.78 70.69 4.70 11.78			
2-Methyl-3-vinyl-4.9-dihydro-2H-benz[<i>l</i>]indazol-chinon-(4.9) (aus 3)	235–239°	13.5	989		70.70 4.24 11.78 70.63 4.41 11.76			
1.5-Dimethyl-3.7-divinyl-1.4.5.8-tetrahydro-benz[1.2- <i>c</i> :4.5- <i>c'</i>]di-pyrazol-chinon-(4.8) (5) (aus 4a)	Polymerisat. ab 170°	60.8	921	$C_{14}H_{12}N_4O_2$ (268.3)	62.62 4.50 20.90 62.46 4.43 20.64			
2.6-Dimethyl-3.7-divinyl-2.4.6.8-tetrahydro-benz[1.2- <i>c</i> :4.5- <i>c'</i>]di-pyrazol-chinon-(4.8) (6) (aus 4a)	nicht bis 340°	10.4	975		62.62 4.50 20.90 62.64 4.56 20.79			

a) Aus Methanol.

b) Charakteristische Bande, s. Text.

c) Ber. Cl 27.60 Gef. Cl 27.31.

d) Ber. Cl 27.60 Gef. Cl 27.30.

Kaliumsalze der 1-[3-Sulfo-propyl]-pyrazolochinone: 10 mMol Pyrazolochinon **1** bzw. **3** werden in 100 ccm 0.10 n methanol. KOH-Lösung, evtl. unter Erwärmen, gelöst und mit 15 mMol 1.3-Propan sulfon versetzt. Man erwärmt noch 30 Min. auf 50°, beläßt 3 Stdn. bei Raumtemp. und saugt bei 0° ab.

5.6-Dimethyl-1-[3-sulfo-propyl]-3-vinyl-4.7-dihydro-1H-indazolchinon-(4.7), Kaliumsalz: 85%, Reinigung durch Fällen mit Aceton aus Wasser: gelbe Nadeln, sehr gut löslich in Wasser, löslich in siedendem Methanol, unlöslich in Aceton.

$\text{KC}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (362.4) Ber. C 46.42 H 4.17 N 7.74 S 8.85
Gef. C 46.34 H 4.29 N 7.26 S 8.74

1-[3-Sulfo-propyl]-3-vinyl-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazol-chinon-(4.9), Kaliumsalz: 80% an gelben Nadeln mit Aceton aus Wasser; Löslichkeiten wie oben. Starke IR-Bande bei 928/cm.

$\text{KC}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}$ (384.4) Ber. C 50.00 H 3.41 N 7.29 S 8.35
Gef. C 49.86 H 3.50 N 7.25 S 8.30

5.6-Dichlor-4.7-diacetoxy-3-vinyl-1-acetyl-indazol (7) wurde nach einer von Fieser für die reduktive Acetylierung von Chinonen gegebenen Vorschrift⁸⁾ in 83proz. Ausb. aus 2 dargestellt: Schmp. 169–170° (aus Äthanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_5$ (371.2) Ber. C 48.55 H 3.26 Cl 19.12 N 7.56
Gef. C 48.65 H 3.21 Cl 19.35 N 7.84

⁸⁾ L. F. Fieser, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3473 (1939).