

Georg Manecke und Gerhard Ramlow

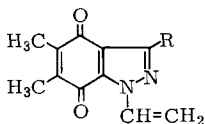
Über *N*-Vinyl-pyrazolochinone

Aus dem Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

(Eingegangen am 18. Dezember 1967)

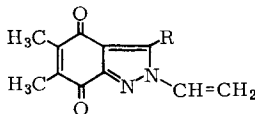
N-Vinylsubstituierte Pyrazolochinone (**1–8**) wurden dargestellt und ihr Polymerisationsvermögen untersucht. Die Epoxide einiger selbst nicht oder nur schlecht polymerisierbarer Vinylverbindungen ergaben in sehr guten Ausbeuten Polymere.

Über 3-Vinyl-pyrazolochinone wurde schon früher berichtet¹⁾. Die *N*-Vinylpyrazolochinone **1–8** erhielten wir in guten Ausbeuten bei der Quecksilberacetat-katalysierten Umvinylierung²⁾ mit Vinylacetat als Gemische der *N*¹- und *N*²-Isomeren, die sich chromatographisch an Silicagelsäulen trennen ließen. Die 1-Vinylverbindungen bildeten stets die schneller wandernde Zone. Die schon bei *N*-Methyl- und *N*-Sulfalkylpyrazolochinonen beobachteten charakteristischen IR-Banden für *N*¹- bzw. *N*²-substituierte Verbindungen¹⁾ traten auch hier wieder auf.



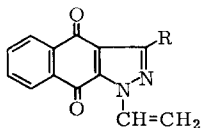
1 R = H

3 R = CH=CH₂



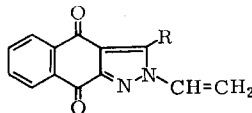
2

4



5 R = H

7 R = CH=CH₂



6

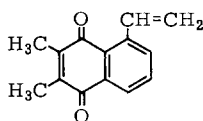
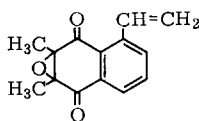
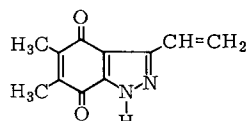
8

5, **7** und **8** ließen sich radikalisch gut polymerisieren. Aus den Divinylverbindungen **7** und **8** entstanden unlösliche, stark vernetzte Produkte. **6** war zwar auch polymerisierbar, doch erhielt man nur niedermolekulare Produkte, weil sich wegen seiner geringen Löslichkeit nur sehr verdünnte Lösungen herstellen ließen.

¹⁾ G. Manecke, G. Ramlow, W. Storck und W. Hübner, Chem. Ber. 100, 3413 (1967).

²⁾ H. Hopff, U. Wyss und H. Lüssi, Helv. chim. Acta 43, 135 (1960).

Die *N*-Vinyl-Gruppen der Verbindungen **1**–**4** waren nicht polymerisierbar, d. h., **1** und **2** lieferten keine, **3** und **4** nur unvernetzte, lösliche Polymere. Da auch das entsprechende homocyclische 2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon-(1.4) (**9**) selbst nicht polymerisiert, wohl aber seine 2.3-Epoxyverbindung **10**³⁾, stellten wir auch die Epoxide der Chinone **1**–**4** her.

**9****10****11**

Sie polymerisierten alle sehr leicht. Das Epoxid des selbst schon polymerisationsfähigen 5.6-Dimethyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1*H*-indazolchinon-(4.7) (**11**)¹⁾ gibt ein Polymerisat in besserer Ausbeute als **11** (Tab. 1).

Tab. 1. Polymerisation von Vinylchinonen und ihren Epoxiden

Verbindung	Ausb. (%) an Poly- meren	$\begin{matrix} \text{H}_c & & \text{H}_a \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{H}_b & & \text{H}_c \end{matrix}$ chem. Verschiebung (τ)		
		H _a	H _b	H _c
5.6-Dimethyl-1-vinyl-4.7-dihydro-1 <i>H</i> -indazolchinon-(4.7) (1)	0	4.80	3.91	2.01
5.6-Epoxy-4.7-dioxo-5.6-dimethyl-1-vinyl-4.5.6.7-tetrahydro-1 <i>H</i> -indazol	85	4.79	3.91	2.15
5.6-Dimethyl-2-vinyl-4.7-dihydro-2 <i>H</i> -indazolchinon-(4.7) (2)	0	4.78	4.09	2.80
5.6-Epoxy-4.7-dioxo-5.6-dimethyl-2-vinyl-4.5.6.7-tetrahydro-2 <i>H</i> -indazol	96	4.75	4.06	2.81
2.3-Dimethyl-5-vinyl-naphthochinon-(1.4) (9)	0	4.55	4.37	2.26
2.3-Epoxy-1.4-dioxo-2.3-dimethyl-5-vinyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (10)	89	4.57	4.30	2.66
5.6-Dimethyl-3-vinyl-4.7-dihydro-1 <i>H</i> -indazolchinon-(4.7) (11)	76	4.28	3.51	3.02
5.6-Epoxy-4.7-dioxo-5.6-dimethyl-3-vinyl-4.5.6.7-tetrahydro-1 <i>H</i> -indazol	93	4.25	3.60	3.03

Die Epoxide der in Tab. 1 nicht aufgenommenen Divinyl-chinone **3** und **4** polymerisieren zu unlöslichen, stark vernetzten Produkten. Wir wissen nicht, weshalb die Epoxydierung die Polymerisationsfreudigkeit dieser Vinylchinone in so starkem Maße steigen läßt. Die Annahme, daß es sich lediglich um eine Aufhebung der oft bei Vinylchinonen beobachteten Selbstinhibierung handle, wird dadurch widerlegt, daß **11** polymerisierbar ist. Während Cassidy et al.⁴⁾ bei einem Vergleich unterschiedlich gut polymerisierender Vinyl-hydrochinon-Derivate einen Zusammenhang zwischen Polymerisierbarkeit und sterischer Anordnung der Vinylgruppe fanden, muß hier ein derartiger Einfluß ausgeschlossen werden: die τ -Werte der Vinylwasserstoffatome sind bei Chinonen und ihren Epoxiden praktisch gleich

³⁾ G. Manecke, G. Ramlow und W. Storck, Chem. Ber. **100**, 836 (1967).

⁴⁾ K. Uno, M. Hashimoto und H. G. Cassidy, IUPAC-Tagung, Tokio 1966, Preprints (3. 2. 12).

(s. Tab. 1). Möglicherweise könnte eine Rolle spielen, daß durch die Epoxydierung des Chinonsystems die Konjugation der Vinylgruppe auf ein kleineres aromatisches System beschränkt wird.

Die gute Polymerisierbarkeit der Vinylchinon-epoxide wird dadurch besonders interessant, daß die an den Monomeren mögliche Reduktion mit Kaliumjodid zu den Chinonen⁵⁾ oder mit Natriumdithionit zu den Hydrochinonen⁶⁾ auch an den Polymeren durchgeführt werden kann. Man kann so zu den auf anderem Wege nicht zugänglichen Poly-[vinyl-naphthochinonen] oder Poly-[vinyl-indazolchinonen] gelangen.

Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Die IR-Spektren (KBr-Preßlinge) wurden mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 237, aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian A 60-A Kernresonanzspektrometer in CDCl_3 bzw. $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ (II, Epoxid von II) mit Tetramethylsilan als innerem Standard aufgenommen. Die Spektren wurden als AMX- bzw. ABX-Systeme analysiert.

N-Vinyl-pyrazolochinone **1**–**8**: 0.01 Mol des Ausgangs-Pyrazolochinons gibt man in 20–30 ccm Vinylacetat, in dem ca. 0.5 g Quecksilberacetat mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure in Lösung gebracht worden sind. Nach Zugabe einer Spatelspitze *tert*-Butylbrenzcatechin wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, abgekühlt, 0.5 g Natriumcarbonat zugegeben und das unverbrauchte Vinylacetat i. Vak. abgezogen. Man nimmt in ca. 30 ccm Chloroform auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Nach dem Abziehen des Chloroforms erhält man ein gelbes kristallines Gemisch der *N*-Vinyl-Isomeren, die an mit Silicagel (0.05–0.2 mm) gefüllten Säulen (2 × 35 cm für Mengen bis zu 0.3 g; bis zu 1.5 g: 3 × 45 cm) mit Chloroform als Laufmittel getrennt werden.

5.6-Epoxy-4.7-dioxo-5.6-dimethyl-3-vinyl-4.5.6.7-tetrahydro-1H-indazol: 3.0 g **11** werden in 50 ccm Methanol mit 8 ccm 30proz. *Perhydrol* und 2 g Natriumcarbonat in 8 ccm Wasser 10 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dabei hellt sich die anfangs tieforangefarbene Lösung auf. Nach Zugabe weiterer 4 ccm *Perhydrol* wird noch 15 Min. erhitzt. Nach Abkühlen säuert man mit verd. Schwefelsäure an und gibt 300 ccm Wasser hinzu. Es fällt ein blaßorangefarbenes Produkt aus; nach Absaugen und Trocknen 2.8 g (86%). Aus Wasser/Aceton farblose Kristalle, die zwischen 185 und 200° unter teilweisem Aufschmelzen polymerisieren.

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ (218.2) Ber. C 60.55 H 4.61 N 12.84 Gef. C 60.32 H 4.55 N 12.69

5.6-Epoxyverbindungen der Chinone **1**, **2**, **3** und **4**: Je 1.0 g der Pyrazolochinone **1**, **2**, **3** oder **4** werden in ca. 40 ccm warmem Äthanol gelöst. Nach Zugabe von 3.5 ccm 30proz. *Perhydrol* und 0.5 g Natriumcarbonat in 2.5 ccm Wasser wird kurz auf 60–70° erwärmt und 15 Min. ohne äußeres Erwärmen belassen. Zu den blaßgelben Lösungen werden ca. 100 ccm Wasser gegeben; in ca. 90proz. Ausb. fallen farblose Kristalle aus.

Polymerisationen: 100 mg der Verbindung werden mit 1 mg *Azo-isobutyronitril* als Initiator und 0.5 g Dimethylformamid in ein kleines Bombenrohr gefüllt und eingefroren (flüssige Luft), evakuiert, mit Stickstoff gespült, entgast; diese Operation wird zweimal wiederholt. Dann wird unter Vakuum abgeschmolzen und 20 Stdn. auf 70° erwärmt. Die Polymeren werden einmal mit Methanol aus Dimethylformamid umgefällt.

⁵⁾ L. A. Shchukina und M. M. Shemyakin, J. allg. Chem. **19**, 183 (1949); C. A. **43**, 6191g (1949).

⁶⁾ L. F. Fieser, W. P. Campbell, E. M. Fry und M. D. Gates jr., J. Amer. chem. Soc. **61**, 3216 (1939).

Tab. 2. *N*-Vinyl-pyrazolochinone 1–8

Verbindung	Schmp. ^{a)}	Ausb. IR ^{b)} (%) (cm ⁻¹)	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
				C	H	N
5,6-Dimethyl-1-vinyl-4,7-dihydro-1 <i>H</i> -indazolchinon-(4,7) (1)	147°	26	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ (202,2)	Ber. 65.40 Gef. 65.43	4.98 4.89	13.86 13.87
5,6-Dimethyl-2-vinyl-4,7-dihydro-2 <i>H</i> -indazolchinon-(4,7) (2)	201°	41	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂ (202,2)	Ber. 65.40 Gef. 65.06	4.98 4.91	13.86 14.10
1-Vinyl-4,9-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>f</i>]indazolchinon-(4,9) (5)	120–122°	34	924 C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ (228,2)	Ber. 68.40 Gef. 68.57	5.28 5.31	12.28 12.50
2-Vinyl-4,9-dihydro-2 <i>H</i> -benz[<i>f</i>]indazolchinon-(4,9) (6)	185°	62	977 C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₂ (228,2)	Ber. 68.40 Gef. 68.58	5.28 5.20	12.28 12.29
5,6-Dimethyl-1,3-divinyl-4,7-dihydro-1 <i>H</i> -indazolchinon-(4,7) (3)	161–162°	87	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ (224,3)	Ber. 69.70 Gef. 69.87	3.59 3.56	12.50 12.24
5,6-Dimethyl-2,3-divinyl-4,7-dihydro-2 <i>H</i> -indazolchinon-(4,7) (4)	nicht bis 340°	5	C ₁₃ H ₈ N ₂ O ₂ (224,3)	Ber. 69.70 Gef. 69.32	3.59 3.85	12.50 12.34
1,3-Divinyl-4,9-dihydro-1 <i>H</i> -benz[<i>f</i>]indazolchinon-(4,9) (7)	141–143°	82	924 C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ (250,3)	Ber. 72.00 Gef. 71.84	4.02 3.98	11.20 11.13
2,3-Divinyl-4,9-dihydro-2 <i>H</i> -benz[<i>f</i>]indazolchinon-(4,9) (8)	195°	5	979 C ₁₅ H ₁₀ N ₂ O ₂ (250,3)	Ber. 72.00 Gef. 71.72	4.02 4.01	11.20 11.10

^{a)} Aus Methanol.

^{b)} Charakteristische Bande, s. Text.

Tab. 3. 5,6-Epoxyverbindungen der Chinone 1, 2, 3 und 4

Verbindung	Schmp. ^{a)}	Summenformel (Mol.-Gew.)	Analyse		
			C	H	N
5,6-Epoxy-4,7-dioxo-5,6-dimethyl-1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -indazol	110–111° (P)	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218,2)	Ber. 60.55 Gef. 60.82	4.61 5.01	12.84 12.89
5,6-Epoxy-4,7-dioxo-5,6-dimethyl-2-vinyl-4,5,6,7-tetrahydro-2 <i>H</i> -indazol	131° (L)	C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₃ (218,2)	Ber. 60.55 Gef. 60.44	4.61 4.65	12.84 12.67
5,6-Epoxy-4,7-dioxo-5,6-dimethyl-1,3-divinyl-4,5,6,7-tetrahydro-1 <i>H</i> -indazol	103–104° (P)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ (244,3)	Ber. 63.90 Gef. 63.88	4.94 5.04	11.45 12.03
5,6-Epoxy-4,7-dioxo-5,6-dimethyl-2,3-divinyl-4,5,6,7-tetrahydro-2 <i>H</i> -indazol	100–102° (L)	C ₁₃ H ₁₂ N ₂ O ₃ (244,3)	Ber. 63.90 Gef. 63.42	4.94 4.68	11.45 11.20

^{a)} Umkrist. aus P: Petroläther (Sdp. 50–60°), L: Ligroin (Sdp. 110°).

[565/67]