

Notiz über die sensibilisierte Photo-Isomerisierung des 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-ons^{1,2)}

Johannes Reisch* und Walter Friedrich Ossenkop

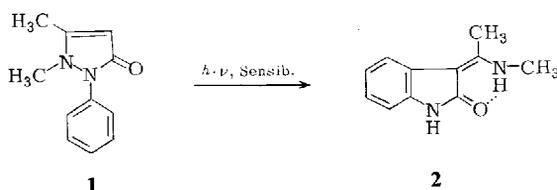
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Münster,
D-4400 Münster/W., Hittorfstr. 58–62

Eingegangen am 8. Juni 1972

Im Gegensatz zu seinen 4-Amino-Derivaten ist 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on³⁾ (**1**) eine relativ lichtstabile Substanz, die sich erst unter extremen Reaktionsbedingungen (Sauerstoff, basisches Medium oder Sensibilisatoren) photochemisch verändert^{4,5)}.

Beim Belichten einer basisch gestellten wäßrigen Lösung von **1** bildet sich in Gegenwart von Bengalrosa ein Niederschlag, dessen benzolunlöslicher Anteil ein einheitliches Produkt darstellt, welches sich durch die Mol.-Masse-Bestimmung und die Verbrennung als Isomeres von **1** erwies. Auffällige Veränderungen von **1** lassen sich bereits aus den NMR-Spektren der beiden Isomeren ablesen: So fehlt beim Photoprodukt das Signal des Vinylprotons, welches beim Pyrazolinon bei δ 5.6 ppm (TFE) erscheint, dagegen tritt ein breites NH-Signal bei δ 9.9 ppm auf. Das NH-Strukturelement läßt sich IR-spektroskopisch durch Banden bei 1630 sowie oberhalb 3000 cm^{-1} belegen. Das Photoprodukt bildet ein Diacetylderivat, dessen Molekül-Ion im Massenspektrum nicht in Erscheinung tritt. Das schwerste Bruchstück (230; $M - 42$) stabilisiert sich unter Verlust von 42 ME, eine für *N*-acylierte Verbindungen typische Fragmentierung⁶⁾.

Beim 20stg. Erhitzen des Photoproduktes mit 2 *N* HCl bildet sich Oxindol, während eine 20 min saure Hydrolyse zum 3-Acetyloxindol führt. Dieser Abbau und die spektroskopischen Eigenschaften des Photoproduktes ordnen ihm die Struktur **2** zu^{7,8)}.



1) Photo- und strahlenchemische Studien, 23. Mittel.; 22. Mittel.: I. c.⁵⁾

2) Teilweise der Dissertation W. F. Ossenkop, Univ. Münster 1970, entnommen.

3) Für die Versuche wurde Antipyrin[®] der Farbwerke Hoechst AG vormals Meister Lucius & Brüning verwendet.

4) J. Reisch und W. F. Ossenkop, Pharm. Ztg. **116**, 1472 (1971).

5) J. Reisch und W. F. Ossenkop, Arch. Pharm. **306**, 155 (1973).

6) Massenspektrometrie, herausgegeben von H. Kienitz, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1968.

7) E. Wenkert, B. S. Bernstein und J. H. Udelhofen, J. Am. Chem. Soc. **80**, 4899 (1958).

8) Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions, herausgegeben von A. G. Cook, S. 343, Verlag Marcel Dekker, New York und London 1969.

Diese eigentümliche Photoisomerisierung des Pyrazolinons **1** verläuft mit einiger Wahrscheinlichkeit über ein nach Spaltung der N–N-Bindung entstehendes Zwischenprodukt mit Enamin-Struktur (bzw. einem Äquivalent); Acetessigsäure-anilid spaltet sich dagegen über eine Photo-Mc-Lafferty-Umlagerung in Aceton und Phenylisocyanat^{9,10}.

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für Sachbeihilfen.

Experimenteller Teil

Alle angegebenen Schmp. sind unkorrigiert und wurden mit dem Kofler-Heiztischmikroskop bestimmt.

Photoisomerisierung von 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (1, Antipyrin^R): Eine Lösung von 8.0 g (0.042 mol) **1** und 3.6 g (0.05 mol) Diäthylamin oder 5.0 g (0.12 mol) Natriumhydroxid in 500 ml Wasser wurde, wie früher beschrieben⁹, 70 h unter N₂ bestrahlt. Der Sensibilisator (Bengalrosa oder Methylenblau) war in einer solchen Menge zugesetzt, daß die Lösung gerade eben gefärbt erschien. Der nach Beendigung des Versuches vorhandene Niederschlag wurde mit Benzol gewaschen und aus DMF/H₂O umkristallisiert. Ausb. ca. 20% 3-[α -(Methylamino)äthyliden]oxindol (**2**), Schmp. 280°C (DMF/H₂O).

NMR (Varian A 60, TFE, TMS innerer Standard): δ 2.7 ppm, 3H s; 3.5, 3H br. s; 7.37, 4H br. s und 9.9, 1H br. s. — $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}}$: 339, 273, 221 (sh) und 210 nm (log ϵ 4.35; 4.36; 4.34, und 4.42). $\lambda_{\text{min}}^{\text{MeOH}}$: 285 und 238 nm (log ϵ 3.60 und 3.89).

C₁₁H₁₂N₂O (188.2) Ber. C 70.18 H 6.43 N 14.88

Gef. C 69.71 H 6.80 N 14.87

Mol.-Masse 188 (massenspektroskop. und osmometr. in DMF)

Diacylderivat: Durch 2stdg. Erwärmen von 0.4 g (2 mmol) **2** mit 10 ml Acetanhydrid und 2 g Natriumacetat in ca. 70proz. Ausb., Schmp. 170–174°C (Wasser).

C₁₅H₁₆N₂O₃ (272.3) Ber. C 66.16 H 5.92 N 10.29 Gef. C 66.22 H 5.92 N 10.31

3-Acetyloxindol: 200 mg (1 mmol) fein gepulvertes **2** wurden 20 min in 5 ml 2 N HCl auf 100°C erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. ca. 90% 3-Acetyloxindol. Schmp. 215–217°C (Lit.¹¹): Schmp. 205°C), identifiziert durch Misch-Schmp. und IR.

Oxindol: 200 mg (1 mmol) fein gepulvertes **2** wurden 20 h in 5 ml 2 N HCl im geschlossenen Rohr auf 120°C erhitzt. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und aus dem anfallenden dunklen Rückstand das Oxindol mit Chloroform extrahiert und durch Sublimation gereinigt. Ausb. ca. 70% Oxindol. Schmp. 125°C (Lit.¹²): Schmp. 126–127°C), identifiziert durch Misch-Schmp. und IR.

⁹) J. Reisch und D. H. Niemeyer, *Tetrahedron* **27**, 4637 (1971).

¹⁰) Eine Diskussion der Ergebnisse sowie eine Formulierung des Photoabbaues der 3-Pyrazolin-5-on-Derivate soll zu einem späteren Zeitpunkt im Zusammenhang erfolgen.

¹¹) L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* **548**, 117 (1941).

¹²) D'Ans-Lax, *Taschenbuch für Chemiker und Physiker*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1964.