

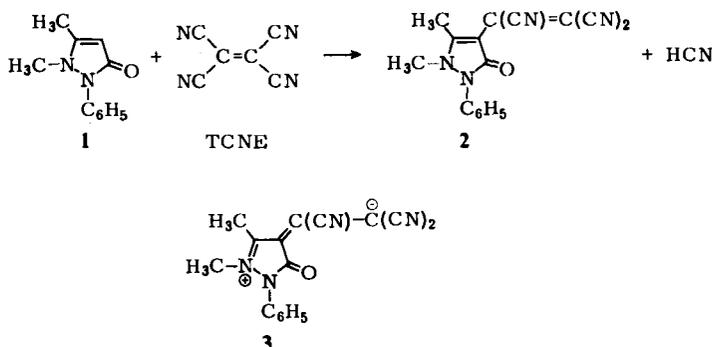
Notiz über 4-(Tricyanvinyl)antipyryn aus Antipyryn und Tetracyanäthylen

Helmut Stamm* und Gabriele Lamberty

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Karlsruhe,
und Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg*,
D-6900 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld, Bau 364

Eingegangen am 30. September 1974

Junek und Aigner¹⁾ teilten kürzlich mit, daß es nicht möglich ist, 2,3-Dimethyl-1-phenyl-3-pyrazolin-5-on (Antipyryn, **1**) mit Tetracyanäthylen (TCNE) umzusetzen, während 2-unsubstituierte Pyrazolin-5-one mit TCNE reagierten und entweder cyclisierte 1:1-Addukte (Pyranopyrazole) oder Bis(pyrazolinonyl)malononitrile ergaben. Wir fanden schon vor einiger Zeit, daß Antipyryn mit TCNE in Dimethylformamid bei 50–60°C glatt reagiert und in Analogie zu tertiären und sekundären Arylaminen²⁾ das 4-(Tricyanvinyl)antipyryn (**2**) in einer Ausbeute von 56% liefert.



Die Struktur von **2** folgt aus Elementaranalyse, Farbigkeit²⁾ und den spektroskopischen Daten. Im ¹H-NMR-Spektrum sind das Signal von 4-H von **1** sowie die Allylfeinaufspaltung von 3-CH₃ verschwunden und die beiden Methylsignale zu tieferem Feld verschoben. Die Unversehrtheit des Phenylrestes wird durch die relative Intensität des Aromatenmultipletts im ¹H-NMR-Spektrum und durch die IR-Banden im out-of-plane-Bereich belegt. Die verhältnismäßig niederfrequente Lage und große Extinktion der IR-Nitrilbanden zeigt die Konjugation an. Das langwellige Maximum des Elektronenspektrums von **2** (427 nm) ist vergleichbar mit dem des 4-(Tricyanvinyl)acetanilids (411 nm²⁾).

Während ¹H-NMR-Spektrum und Dünnschichtchromatographie für ein einheitliches Produkt sprechen, zeigt der Schmelzvorgang von **2** zwei verschiedenen schmelzende Anteile in annähernd gleicher Menge an. Wir nehmen daher an, daß **2** in zwei *cis-trans*-konformeren Formen kristallisiert, bedingt durch eine erhöhte Rotationsbarriere der formalen Einfach-

¹⁾ H. Junek und H. Aigner, Chem. Ber. 106, 914 (1973).

²⁾ B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cairns, D. D. Coffman und H. F. Mower, J. Amer. Chem. Soc. 80, 2806 (1958).

bindung zwischen Antipyrinring und Tricyanvinylgruppe. Die polare Grenzformel **3** macht eine solche Rotationserschwerung plausibel. Unsere Annahme, daß es sich um zwei Formen derselben Substanz handelt, ließ sich experimentell noch weiter erhärten. Nach Schmelzen der niedrigschmelzenden Form und deren Rekrystallisation durch kurzes Abkühlen wurde bei erneutem Aufheizen vom gesamten Kristallinat im wesentlichen der Schmelzpunkt der höher schmelzenden Form erreicht.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für ihre Förderung.

Experimenteller Teil

IR-Spektrometer 325 der Firma Perkin-Elmer, NMR-Spektrometer A 60 der Firma Varian, Zeiss Spektrophotometer RPQ 20, Kofler-Heiztischmikroskop.

2,3-Dimethyl-1-phenyl-4-tricyanvinyl-3-pyrazolin-5-on (2): In eine schwach erwärmte Lösung von 11.6 g (62 mmol) **1** in 30 ml Dimethylformamid wurden 5.8 g (45 mmol) TCNE in kleinen Anteilen eingetragen, wobei darauf geachtet wurde, daß 40°C Innentemp. nicht überschritten wurden. Unter Entweichen von Blausäure färbte sich die Lösung tiefviolett. Nach Beendigung der TCNE-Zugabe wurde 10 min unter gutem Rühren auf 50–60°C erwärmt und anschließend auf 0°C abgekühlt. Die inzwischen tiefrot gewordene Lösung wurde dann in kleinen Anteilen unter starkem Rühren in 200 ml Eiswasser gegossen. Der entstandene feine, gelbrote Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehenlassen im Kühlschrank abfiltriert, aus 50proz. Essigsäure umkristallisiert und mit Wasser ausgewaschen. Ausb. 7.22 g (56%) rotorangefarbene Kristalle. Schmp.: etwa für die Hälfte 151°C, für den Rest 163–164°C. Nach Aufheizen einer frischen Probe bis 154°C kristallisierte beim Abkühlen bis 140°C der bei 151°C geschmolzene Teil wieder. Bei sofort anschließendem, erneutem Aufheizen dieser Probe schmolz alles bei 158–164°C, der überwiegende Teil bei 163–164°C. — IR (KBr): 2225, 2210, 1688, 1672, 1490, 791, 757, 751. 697 cm⁻¹. — IR (CHCl₃): 2225, 2220, 1688 (sh), 1682 (sh), 1672 (sh), 1664 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 7.14–7.68 ppm (m, C₆H₅), 3.40 (s, NCH₃), 2.55 (s, CCH₃). — UV (Methanol): λ_{max} (log ε) = 241 (4.08), 260 (4.05), 323 (3.90), 426 nm (4.04).

C₁₆H₁₁N₅O (289.3) Ber. C 66.43 H 3.85 N 24.21 Gef. C 66.46 H 3.80 N 24.21

[396/74]