

Notiz über 1-Phenyl-3-(4-alkoxyphenyl)- Δ^2 -pyrazoline

Von ALFRED JUMAR

Mit 1 Abbildung

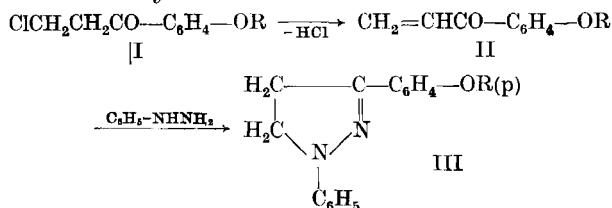
Inhaltsübersicht

Es werden Darstellung und Eigenschaften einer Reihe homologer 1-Phenyl-3-(4-n-alkoxyphenyl)- Δ^2 -pyrazoline beschrieben.

Im Zusammenhang mit der Untersuchung gewisser Zersetzungserscheinungen in einer homologen Reihe von in β -Stellung basisch substituierten p-Alkoxy-propiofenonen erwies sich Phenylhydrazin vorzüglich geeignet, um die Spaltprodukte zu erfassen und als substituierte Δ^2 -Pyrazoline zu charakterisieren.

Es ergab sich die Notwendigkeit, eine größere Anzahl homologer 1-Phenyl-3-(4-n-alkoxyphenyl)- Δ^2 -pyrazoline auf eindeutigem Wege herzustellen und sie bez. ihrer Schmelzpunkte und evtl. anderer charakteristischer Eigenschaften zu definieren, um auf diese Weise Vergleichsmuster in die Hand zu bekommen. Die physikalischen Daten dieser homologen Verbindungen seien hier kurz mitgeteilt. Als Beispiele für die UV-Absorption sind die Spektren des Diphenylpyrazolin-Grundkörpers und des n-Propoxy-Homologen (in Methanol) angegeben (Abb. 1).

Zur Synthese wurde von 4-n-Alkoxy- β -chlorpropiofenonen (I) ausgegangen, deren Darstellung bereits in einer anderen Arbeit geschildert wurde¹⁾. Bei Behandlung mit Phenylhydrazin spaltete sich zunächst HCl ab; die entstandenen 4-Alkoxyacrylophenone (II) setzten sich mit überschüssigem Phenylhydrazin in exothermer Reaktion unmittelbar zu den gewünschten Pyrazolinen um.



Die Verbindungen III haben fluoreszierende Eigenschaften. Die Fluoreszenzintensität ist besonders stark bei UV-Anregung. Eigenfarbe bei Tageslicht und Fluoreszenzfarbe bei Betrachtung der Verbindungen

¹⁾ E. PROFFT u. A. JUMAR, Pharmaz. 11, 313 (1956).

sowie ihrer Lösungen in Aceton, Benzol, Äther und Methanol unter der Quarzlampe sind in der Tabelle 1 angegeben.

Das unsubstituierte 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin hat als erster — wenngleich in unreiner Form — bereits L. KNORR in den Händen gehabt⁴⁾; es ist später noch verschiedentlich in der Literatur beschrieben worden. Erwähnt ist ferner das Methoxyhomologe⁵⁾. Die Daten von einigen weiteren niederen Al-

²⁾ Im kristallisierten Zustand wird die Fluorescenz bekanntlich durch geringste Mengen von Verunreinigungen wesentlich verändert. Die Angaben sind daher mit Vorsicht zu bewerten.

³⁾ Unsubstituiertes 1,3-Diphenyl- Δ^2 -pyrazolin.

⁴⁾ L. KNORR u. P. DUDEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 115 (1893); vgl. dazu: V. AUERS, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 832/3 (1932).

⁵⁾ C. MANNICH u. D. LAMMERING, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 3519 (1922).

Tabelle 1. 1-Phenyl-3-(4-alkoxyphenyl)- Δ^2 -pyrazoline (III)

R	Bruttoformel	Mol.-Gew.	Analyse		Schmelzpkt. (unkorr.) (Schmpapp. nach THIÉLÉ) °C	Schmelzpkt. (korr.) (Mikroheitzisch „BOERRUS“) °C	Festsubstanz		Gesättigte Lösung	
			ber. N %	gef. N %			Eigenfarbe im Tageslicht	Fluorescenz im UV-Licht ²⁾	Fluorescenz im UV-Licht	Fluorescenz in Aceton, Benzol und Äther
³⁾ CH ₃	C ₁₅ H ₁₄ N ₂	222,30	—	—	153	153,5—155	gelb	reinblau	kornblumenblau	hellgrünlichblau
C ₂ H ₅	C ₁₆ H ₁₆ ON ₂	252,33	11,10	11,21	142,5—143	143—145	grünlichgelb	türkisblau	kornblumenblau	blau
C ₃ H ₇	C ₁₇ H ₁₈ ON ₂	266,35	10,52	10,59	127	126—129,5	zitronengelb	hellbläulichgrün	kornblumenblau	türkisblau
C ₄ H ₉	C ₁₈ H ₂₀ ON ₂	280,38	9,99	10,00	137	138,5—140	rahmfarben	hellkobalt	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₅ H ₁₁	C ₁₉ H ₂₂ ON ₂	294,41	9,52	9,52	126,5—127	127,5—129	grünlichgelb	grüngelb	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₆ H ₁₃	C ₂₀ H ₂₄ ON ₂	308,43	9,08	8,91	121,5	121—122,5	mattegelbgrünstichig	hellkobalt	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₇ H ₁₅	C ₂₁ H ₂₆ ON ₂	322,46	8,69	8,55	115	115—117,5	grünlichhellgelb	grünlichblau	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₈ H ₁₇	C ₂₂ H ₂₈ ON ₂	336,48	8,33	8,16	115,5—116	116,5—118	hellgelbgrünstichig	kobalt	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₉ H ₁₉	C ₂₃ H ₃₀ ON ₂	350,51	7,99	7,94	106,5	108—108,5	grünlichhellgelb	hellbläulichgrün	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₁₀ H ₂₁	C ₂₄ H ₃₂ ON ₂	364,55	7,69	7,73	115,5	114,5—117,5	strohgelb	kobalt	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₁₁ H ₂₃	C ₂₅ H ₃₄ ON ₂	378,57	7,40	7,58	112	111,5—113	grünlichgelb	hellbläulichgrün	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₁₂ H ₂₅	C ₂₆ H ₃₆ ON ₂	392,60	7,14	6,98	110	110—111	grünlichhellgelb	bläulichgrün	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₁₃ H ₂₇	C ₂₇ H ₃₈ ON ₂	406,62	6,89	7,01	113	111—113	gelblichgrün	hellbläulichgrün	kornblumenblau	hellkobaltblau
C ₁₄ H ₂₉	C ₂₈ H ₄₀ ON ₂	420,64	6,66	6,72	108,5	108,5—112	mattegelb	stumpfbläulichgrün	kornblumenblau	hellkobaltblau

koxyhomologen wurden zum Teil schon in einer früheren Arbeit mitgeteilt⁶⁾. Darin wurde auch die Veränderung der Fluoreszenz geschildert, die bei Ersatz der Alkoxy- durch eine Alkylmerkpto-Gruppe eintritt, und

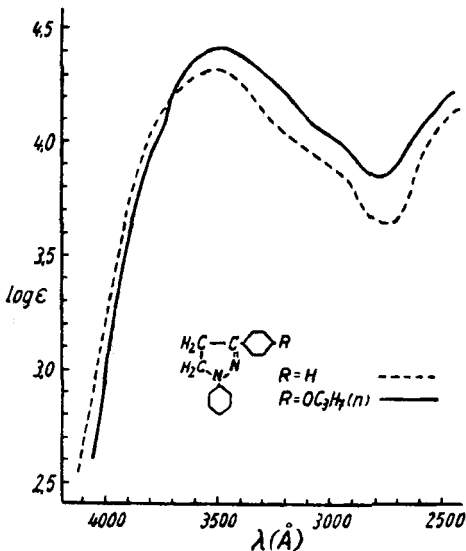


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren

über den fluoreszenzmindernden bzw. -löschenden Einfluß von para- und orthoständigen Nitrogruppen im Benzolkern in Stellung 1 des Pyrazolinringsystems berichtet. Auf die theoretischen Vorstellungen und umfangreichen Untersuchungen über substituierte 1,3,5-Triphenyl- Δ^2 -pyrazoline von NEUNHOEFFER und ROSAHL⁷⁾ ist im Zusammenhang damit hingewiesen worden.

Versuche

Darstellung der 1-Phenyl-3-(4-alkoxyphenyl)- Δ^2 -pyrazoline

4-Alkoxy- β -chlorpropio-phenon (1 Millimol) wurde in wenig Alkohol gelöst und mit Phenylhydrazin (2 Millimole) versetzt. In der Regel erfolgte in kurzer Zeit die Reaktion unter Selbsterwärmung und Bildung eines Kristallbreies. Nach mehrstündigem Stehen wurde abgesaugt, das Kristallisat auf der Nutsche zur Entfernung von Phenylhydrazinhydrochlorid mit Wasser gewaschen und schließlich aus Chloroform-Alkohol umkristallisiert. Ausbeuten um 90%; Schmelzpunkte und Analysendaten in Tab. 1. Die Substanzen sind leicht löslich in Chloroform und Benzol und wenig löslich in Methanol, Äthanol, Aceton, Äther und Petroläther. Die Lösungen in Aceton, Benzol und Äther zeigen auch im Tageslicht intensiv blauviolette Fluoreszenz.

⁶⁾ F. RUNGE, E. PROFFT u. A. JUMAR, J. prakt. Chem. [4] 1, 62, 75 (1954).

⁷⁾ O. NEUNHOEFFER u. D. ROSAHL, Chem. Ber. 86, 226 (1953); Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 57, 81 (1953); vgl. auch: F. STRAUS, Ber. dtsch. chem. Ges. 51, 1457 (1918).

Magdeburg, Forschungsabteilung des VEB Fahlberg-List.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Dezember 1955.

Verantwortlich

für die Schriftleitung: Prof. Dr.-Ing. E. Leibnitz, Leipzig O 5, Permoserstraße 15; für den Anzeigenteil: VEB Georg Thieme, Anzeigenabteilung, Leipzig C 1, Hainstr. 17-19, Aufg. C, Ruf 21981. Z. Z. gilt Anzeigenpreisliste Nr. 1; Verlag: Johann Ambrosius Barth, Leipzig C 1, Salomonstraße 18 B; Fernruf 63105 und 63781. Veröffentlicht unter der Lizenznummer 285/1267 des Amtes für Literatur und Verlagswesen der Deutschen Demokratischen Republik

Printed in Germany

Druck: Paul Dünnhaupt, Köthen (IV/5/1) L 71/56