

# Beitrag zur Chemie der $\alpha,\beta$ -ungesättigten, von Acetylpyridinen abgeleiteten Ketone. IV. Herstellung einiger Pyridinanaloga des 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolins

L. SZÜCS

*Institut für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät  
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 31. März 1969

Es wurde eine Gruppe von 30 Pyridinanaloga des 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolins durch die Reaktion von isomeren Azachalkonen mit Phenylhydrazin und mit einigen dessen Derivaten unter der katalytischen Wirkung von 10%igem Tetramethylammoniumhydroxid hergestellt. Die Struktur der synthetisierten Verbindungen wurde auf der Grundlage der Interpretation deren Ultraviolett-, Ultrarot- und Fluoreszenzspektren ermittelt.

A series of 30 pyridine analogues of 1,3,5-triphenyl-2-pyrazoline was prepared when reacting isomeric azachalcones with phenylhydrazine or some of its derivatives, 10% tetramethylammonium hydroxide being the catalyst. The structure of the individual compounds were elucidated on the basis of their ultraviolet, infrared and fluorescence spectra.

Die Derivate des 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolins (TPP) und einige dessen heterocyclischen Analoga stellen eine Gruppe von Verbindungen dar, der man in den letzten Jahren eine erhöhte Aufmerksamkeit zuwendet. Das Interesse an diesen Verbindungen wurde durch die Tatsache hervorgerufen, daß sich viele von ihnen in der Praxis Geltung verschafft haben, insbesondere als optische Aufhellungsmittel [1].

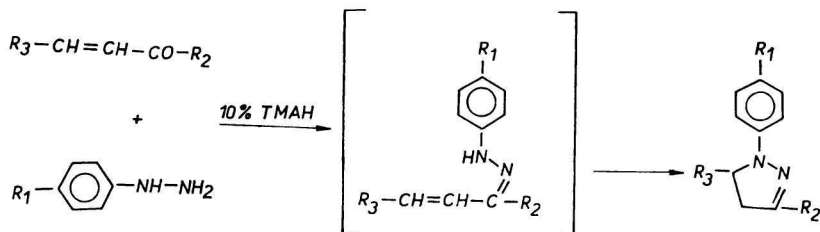
Anfangen von der ersten Synthese der Pyrazoline dieses Typs [2] wurden mehrere Methoden ausgearbeitet, die deren verhältnismäßig einfache Herstellung ermöglichen [1, 3]. Unter diesen hat sich jene Methode die breiteste Geltung erworben, die auf die Reaktion der Chalkone mit Phenylhydrazin und mit dessen Derivaten unter verschiedenen Bedingungen gegründet ist [4—15, 28, 29].

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung einer Gruppe von Pyridinanaloga des TPP beschrieben. Die Synthese dieser Verbindungen wurde aus den isomeren Azachalkonen [26, 27] und dem Phenylhydrazin, resp. aus einigen dessen Derivaten durchgeführt (Schema 1).

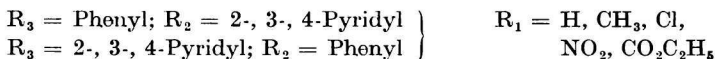
## Experimenteller Teil

Die als Ausgangsverbindungen für die Herstellung der Analoga des TPP benutzten Azachalkone werden mittels der Claisen—Schmidt-Kondensation von Pyridincarbaldehyden mit Acetophenon (2-, 3-, 4-Azachalkone) und durch Kondensation von Benzaldehyd mit Acetylpyridinen (2'-, 3'-, 4'-Azachalkone) unter katalytischer Einwirkung von Diäthylamin [26] hergestellt. Das als Ausgangsstoff für die Herstellung von 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin (TPP) benutzte Chalkon wurde gemäß [16] synthetisiert.

*p*-Tolyldiazin, *p*-Chlorphenyldiazin und *p*-Carbäthoxyphenyldiazin wurden nach den beschriebenen Methoden [17–19] erhalten. Die übrigen zwei benutzten Phenylhydrazine und das Tetramethylammoniumhydroxid (TMAH) waren Handelsprodukte (Lachoma, Brno; The British Drug Houses Ltd.).



Schema 1



### Herstellung von 1,3,5-trisubstituierten-2-Pyrazolinen

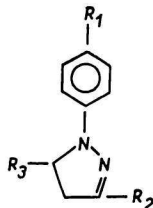
#### Methode A

0,012 Mol des entsprechenden Azachalkons, resp. Chalkons werden in einer nötigen Menge Äthanol (gewöhnlich 10 ml) gelöst, worauf 0,012 Mol des entsprechenden Phenylhydrazins und 0,12 ml 10%iges Tetramethylammoniumhydroxid zugesetzt werden. Das Gemisch wird 1 Std. unterm Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Reaktionsgemisch in einen Kühlschrank eingelegt und nach einigen Stunden wird das ausgeschiedene feste Produkt umkristallisiert (Tabelle 1). Eine Ausnahme bilden die Verbindungen 29–31. In diesen Fällen werden die Rohprodukte als öartige Stoffe erhalten, die sich in Benzol lösen und chromatographisch auf einer Säule aus Aluminiumoxid (nach Brockmann (II), neutral) gereinigt werden. Nach dem Abdestillieren des Benzols unter vermindertem Druck wird der feste Rückstand üblicherweise umkristallisiert (Tabelle 1).

#### Methode B [13–15]

0,018 Mol des entsprechenden Azachalkons werden in Eisessig (gewöhnlich 20 ml) gelöst, worauf die gleiche molare Menge des entsprechenden Phenylhydrazins hinzugegeben wird. Dieses Gemisch wird unter intensivem Rühren unterm Rückflußkühler auf einem Ölbad 10 Stdn. im Sieden gehalten. Sodann wird es abgekühlt und mittels einer gesättigten Natriumcarbonatlösung alkalisiert. Das ausgeschiedene Öl wird mit Essigsäureäthylester extrahiert und der Extrakt mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird hierauf unter erniedrigtem Druck abdestilliert und der erhaltene Stoff durch Säulenchromatographie und weitere Kristallisation unter Bedingungen gereinigt, wie diese im Rahmen der Methode A für die Verbindungen 29–31 angeführt werden.

Tabelle 1  
Übersicht über die hergestellten Pyrazoline



Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Summenformel	M	Berechnet/gefunden			Methode	Ausbeute [%]	Fp. °C (Kofler) Lösungsmittel	R <sub>F</sub> -Werte
						% C	% H	% N				
1	H	Phenyl	Phenyl	C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub>	298,51	84,53	6,08	9,39	A	80	133—134 <sup>a</sup>	
						84,46	6,38	9,50			Äthanol—Wasser	
2	H	Phenyl	2-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	299,36	80,24	5,72	14,03	A, B	72; —	125,5—126,5	0,79
						80,16	5,83	14,10			Äthanol—Wasser	
3	H	Phenyl	3-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	299,36	80,24	5,72	14,03	A, B	80; 37	141—142,5	0,50
						79,93	5,88	14,09			Äthanol—Wasser	
4	H	Phenyl	4-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	299,36	80,24	5,72	14,03	A, B	66; —	150—152	0,43
						80,04	5,81	13,93			Äthanol—Wasser	
5	H	2-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	299,36	80,24	5,72	14,03	A	86	115—117 <sup>b</sup>	0,81
						79,89	5,72	14,23			Äthanol—Wasser	
6	H	3-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	299,36	80,24	5,72	14,03	A, B	83; 38	128,5—130 <sup>c</sup>	0,54
						80,29	5,98	14,18			Äthanol—Wasser	
7	H	4-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub>	299,36	80,24	5,72	14,03	A, B	86; —	138—140	0,47
						79,98	5,66	14,23			Äthanol—Wasser	
8	CH <sub>3</sub>	Phenyl	2-Pyridyl	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	313,40	80,48	6,11	13,40	A	61	132—133,5	0,83
						80,34	6,41	13,63			Äthanol—Wasser	
9	CH <sub>3</sub>	Phenyl	3-Pyridyl	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	313,40	80,48	6,11	13,40	A	66	151—153	0,58
						80,76	6,10	13,65			Aceton—Wasser	
10	CH <sub>3</sub>	Phenyl	4-Pyridyl	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	313,40	80,48	6,11	13,40	A	49	189—191	0,45
						80,88	6,44	13,64			Äthanol—Wasser	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Summenformel	M	Berechnet/gefunden			Methode	Ausbeute [%]	Fp. °C (Kofler) Lösungsmittel	R <sub>F</sub> -Werte
						% C	% H	% N				
11	CH <sub>3</sub>	2-Pyridyl	Phenyl	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	313,40	80,48	6,11	13,40	A	91	146—147,5	0,82
12	CH <sub>3</sub>	3-Pyridyl	Phenyl	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	313,40	80,46	6,36	13,60	A	76	Aceton—Wasser	0,58
13	CH <sub>3</sub>	4-Pyridyl	Phenyl	C <sub>21</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub>	313,40	80,19	6,42	13,66	A	63	156—158	0,48
14	Cl	Phenyl	2-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	333,82	80,68	6,40	13,54	A	67	Aceton—Wasser	0,86
15	Cl	Phenyl	3-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	333,82	71,96	4,83	12,58	A	76	157—159	0,60
16	Cl	Phenyl	4-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	333,82	71,77	5,18	12,61	A	39	Äthanol—Wasser	0,47
17	Cl	2-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	333,82	71,96	4,83	12,58	A	89	125—127	0,83
18	Cl	3-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	333,82	72,10	4,92	12,71	A	94	Äthanol—Wasser	0,62
19	Cl	4-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> ClN <sub>3</sub>	333,82	71,96	4,83	12,58	A	69	160—162	0,53
20	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl	2-Pyridyl	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	371,42	72,14	4,98	12,65	A	54	Äthanol—Wasser	0,75
21	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl	3-Pyridyl	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	371,42	71,96	4,83	12,57	A	51	159—161	0,42
22	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phenyl	4-Pyridyl	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	371,42	71,70	4,81	12,79	A	65	Aceton—Wasser	0,32
23	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Pyridyl	Phenyl	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	371,42	74,37	5,69	11,31	A	72	166—167	0,82
24	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3-Pyridyl	Phenyl	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	371,42	74,72	5,90	11,36	A	75	Äthanol	0,58
25	CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4-Pyridyl	Phenyl	C <sub>23</sub> H <sub>21</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	371,42	74,37	5,69	11,31	A	56	134—137	0,45
26	NO <sub>2</sub>	Phenyl	2-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	344,37	74,76	5,87	11,35	A	61	Äthanol	0,74
						74,79	6,00	11,42			147—149	
						74,73	5,91	11,20			Aceton—Wasser	
						74,37	5,69	11,31			151—153	
						74,74	6,00	11,54			Äthanol	
						74,25	5,47	11,50			166—167	
						69,75	4,68	16,26			Äthanol	
						70,01	4,91	16,49			197—199	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Nr.	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	Summenformel	M	Berechnet/gefunden			Methode	Ausbeute [%]	Fp. °C (Kofler) Lösungsmittel	R <sub>F</sub> -Werte
						% C	% H	% N				
27	NO <sub>2</sub>	Phenyl	3-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	344,37	69,75	4,68	16,26	A	66	175—177	0,38
28	NO <sub>2</sub>	Phenyl	4-Pyridyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	344,37	69,75	4,86	16,55	A	66	Aceton—Wasser	0,25
						70,00	4,72	16,43			197—199	
29	NO <sub>2</sub>	2-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	344,37	69,75	4,68	16,26	A	31	Aceton—Wasser	0,73
						69,96	4,72	16,21			169—170,5	
30	NO <sub>2</sub>	3-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	344,37	69,75	4,68	16,26	A; B	26; —	Aceton—Wasser	0,42
						69,48	4,83	16,12			158—161	
31	NO <sub>2</sub>	4-Pyridyl	Phenyl	C <sub>20</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	344,37	69,75	4,68	16,26	A	52	Aceton—Wasser	0,36
						69,85	4,93	16,02			203—204	
											Aceton—Wasser	

a) Literatur [2] gibt den Fp. 134—135°C an (aus Äthanol); b) Literatur [15] gibt den Fp. 114—115°C an (aus Äther); c) Literatur [8] gibt den Fp. 126—128°C an (aus Äthanol).

Die Reinheit der synthetisierten Verbindungen wurde durch Dünnschichtchromatographie (Silufol UV 254) im System Benzol-Äthanol 9 : 1 kontrolliert. Die Sichtbarmachung erfolgte in ultraviolettem Licht.

Die Ultraviolettabsorptionsspektren wurden auf dem Spektrophotometer CF4 (Optica, Milano) in 1 cm Quarzküvetten gemessen. Die Lösungen der Pyrazoline ( $1,4 - 1,6 \cdot 10^{-5}$  M) wurden durch Auflösen in spektralreinem Äthanol zubereitet.

Die Ultrarotspektren wurden auf dem Gerät UR-10 (Zeiss, Jena) gemessen. Es wurde mit 0,05–0,15 M Lösungen der Stoffe in Chloroform p. a. gearbeitet (der nach dem Trocknen von Alkohol und Feuchtigkeit durch Hindurchlaufenlassen durch eine mit blauem Silikagel gefüllte Säule befreit wurde). Es wurden Küvetten aus NaCl in einer Dicke von 0,07–0,14 mm benutzt.

Die Fluoreszenzspektren wurden auf dem Spektrophotometer CF4 (Optica, Milano), das für die Messung der Fluoreszenz adaptiert ist, gemessen. Die Messungen wurden in einer Äthanollösung ( $1,4 - 1,6 \cdot 10^{-4}$  M) in 1 cm Quarzküvetten durchgeführt.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Synthese der Pyridinanaloga des TPP (Schema 1) wurde durch die Reaktion gleicher molarer Mengen der entsprechenden Azachalkone und Phenylhydrazine bei erhöhter Temperatur und unter katalytischer Einwirkung von 10%igem Tetramethylammoniumhydroxid durchgeführt (Methode A). Nach der gleichen Methode wurde aus dem Chalkon und dem Phenylhydrazin auch das 1,3,5-Triphenyl-2-pyrazolin (TPP) hergestellt, das als Standard bei der Strukturbestimmung der hergestellten Verbindungen verwendet wurde. Diese ausgearbeitete Methode hat sich als sehr vorteilhaft erwiesen. Sie ermöglichte die Herstellung sämtlicher angenommenen Verbindungen unter verhältnismäßig einfachen Bedingungen und in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Bestimmte Komplikationen traten jedoch bei der Herstellung der Pyrazoline 29–31 ein. Zum Unterschied von den übrigen synthetisierten Verbindungen scheideten sich in diesen Fällen nach Beendigung der Reaktion und dem Abkühlen des Reaktionsgemisches nur zum Teil feste, resp. ölarartige Produkte ab, aus denen es erst nach der Reinigung mittels der Säulenchromatographie gelungen ist, reine Stoffe zu erhalten [13–15].

Außer der angeführten Methode wurde im Rahmen der Herstellung dieser Verbindungen auch eine weitere Methode ausprobiert, die von Maruyama u. Mitarb. [14] und von Toi u. Mitarb. [13, 15] für die Herstellung anderer Pyridinanaloga des TPP benutzt wurde (Methode B). Da diese Methode zeitraubender war, gewährte sie niedrigere Ausbeuten und führte in einigen Fällen nicht zur Entstehung der vorausgesetzten Verbindungen (Tabelle 1), weshalb bei den weiteren Versuchen lediglich gemäß der Methode A gearbeitet wurde.

Die erhaltenen Verbindungen sind gut kristallisierbare Stoffe von hellgelber oder gelber Färbung, die in Lösungen organischer Lösungsmittel und in festem Zustand eine intensive blaue oder grüne Fluoreszenz aufweisen. Eine Ausnahme stellen die Verbindungen 26–31 dar, die aus isomeren Azachalkonen und *p*-Nitrophenylhydrazin hergestellt wurden, orange gefärbt sind und eine grüne Fluoreszenz von sehr niedriger Intensität (Verbindung 31) aufweisen, resp. überhaupt keine Fluoreszenzeigenschaften besitzen (Verbindungen 26–30).

Die Reinheit der hergestellten Verbindungen wurde durch die Dünnschichtchromatographie kontrolliert. Es wurde festgestellt, daß die mittels der Methode A hergestellten Verbindungen (außer den obenerwähnten Nitroderivaten 29–31) durch wie-

derholte Kristallisation vollkommen gereinigt werden können, währenddessen die gleichen, mittels der Methode *B* hergestellten Stoffe in vergleichbarer Reinheit nur nach einer vorhergegangenen Reinigung der Rohprodukte mittels der Säulenchromatographie erhalten werden können. In diesem Zusammenhang ist es auch interessant anzuführen, daß die  $R_F$ -Werte der isomeren Verbindungen (z. B. 2—4, 5—7) je nach der Stellung des Stickstoffatoms in den Pyridylresten in der Reihe  $2 > 3 > 4$  sinken, ohne Rücksicht darauf, ob diese in Stellung 3 oder 5 des Pyrazolinrings gebunden sind (Tabelle 1).

Für die Strukturbestimmung, resp. für die Unterscheidung der Pyrazoline von den isomeren Phenylhydrazonen, die im Verlauf der untersuchten Reaktionen entstehen, wird in der Literatur die Benutzung mehrerer Methoden empfohlen. Es sind dies vor allem die Knorr'sche Farbenprobe [20], die charakteristische Fluoreszenz der Pyrazoline [21] und weitere [10, 22, 23]. Die vermerkten Methoden gewähren jedoch nicht immer eindeutige Ergebnisse [11].

Im gegenwärtigen Zeitpunkt benützt man deshalb für die Überprüfung der Struktur die Spektrophotometrie im ultravioletten und im ultraroten Bereich, gegebenenfalls bei Stoffen des Pyrazolintyps auch das Studium der Fluoreszenzspektren.

In dieser Arbeit werden außer dem TPP (Standard) auch die Ultraviolettabsorptionsspektren einiger synthetisierter Pyrazoline untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in Tabelle 2 bearbeitet, wobei diese im Hinblick auf das Gebiet der Absorptionsmaxima in Übereinstimmung mit den bisher publizierten Werten für Verbindungen des angeführten Typs liegen [7, 11—15, 24].

In den Ultrarotspektren dieser Stoffe ist es gelungen, jene Absorptionsbanden zu identifizieren, welche den Schwingungen der C=N-, Ar-N-, CH-N- und C-H-Gruppe zugehören (Tabelle 2), die gemäß der Auffassung mehrerer Autoren [7, 12—15, 25] als eine Bestätigung der Pyrazolinstruktur betrachtet werden. Bei keiner der hergestellten Verbindungen wurde im Bereich der Wellenzahlen von  $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$  das Vorhandensein einer Bande festgestellt, die der Valenzschwingung der N—H-Bindungen zugehört und die nach *Lavrušin* u. Mitarb. [11] vom Gesichtspunkt der Unterscheidung der Pyrazoline von den isomeren Phenylhydrazonen am vorteilhaftesten ist.

In den Spektren der Verbindungen 1—7 und 29 (Tabelle 2) wurden im Bereich um  $1390\text{ cm}^{-1}$  Absorptionsbanden von niedriger oder mittlerer Intensität identifiziert, die den Deformationsschwingungen der  $\text{CH}_2$ -Gruppe des Pyrazolinrings zugeschrieben werden [7, 12—15]. Die festgestellten Werte werden jedoch in Tabelle 2 nicht angeführt, da den einzigen Nachweis des Vorhandenseins dieser Gruppe die NMR-Spektroskopie zu liefern imstande ist.

In der Zwischenzeit haben *Toi* u. Mitarb. [15] eine der in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen (die Verbindung 5) hergestellt, worin die Anwesenheit der  $\text{CH}_2$ -Gruppe mit Hilfe der NMR-Spektren bestätigt wurde, wobei die übrigen Spektralangaben (Ultrarot-, Ultraviolet- und Fluoreszenzspektren) mit unseren Ergebnissen übereinstimmen. Die Schlußfolgerungen dieser Autoren kann man deshalb als einen indirekten Beweis der Richtigkeit unserer Annahmen über die Struktur der dieser Diskussion unterworfenen Stoffe ansehen.

Die Struktur der erhaltenen Verbindungen wurde in der Mehrheit der Fälle auch durch die Ergebnisse des Studiums der Fluoreszenzspektren bestätigt.

Aus den bis jetzt publizierten Ergebnissen geht nämlich hervor [7, 13—15], daß nur die Pyrazoline Fluoreszenzeigenschaften haben, während die isomeren Phenylhydrazone diese Eigenschaft nicht aufweisen. Aus der Gruppe der hergestellten

Tabelle 2  
Spektralcharakteristikum einiger synthetisierter Pyrazoline

Verbindung	Ultravioletspektren				Infrarotspektren [cm <sup>-1</sup> ]				Fluoreszenzspektren			
	$\lambda_{\max}$ [nm]	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda'_{\max}$ [nm]	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\lambda''_{\max}$ [nm]	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$ ( $-\text{C}=\text{C}-$ )	$\nu(\text{Ar}-\text{N})$	$\nu(\text{CH}-\text{N})$	$\delta(\text{C}-\text{H})$	$\lambda_{\max}$ [nm]	Relative Intensität [%]
1	242	1,46	—	—	355	1,88	1601	1323 1335	1125	703	450	100
2	246	2,16	—	—	352	2,16	1603	1335 1324	1123	693	454	32
3	245	1,70	—	—	353	1,82	1601	1324 1335	1122	693	450	25
4	243	2,13	—	—	353	2,04	1599	1334 1311	1131	702	450	5
5	246	1,48	305	0,53	374	2,39	1600	1326	1127	700	480	71
6	244	1,62	307	0,59	370	2,19	1603	1335 1319	1124	703	485	92
7	251	2,09	300	0,41	390	2,55	1601	1321 1334	1124	693	485	111
29	245	0,82	311	0,48	416	3,63	1601	1314	1111	702	—	—



Pyrazoline wurden die Fluoreszenzspektren der Stoffe 1—7 und 29 (Tabelle 2) untersucht. In sämtlichen Fällen, außer beim Stoff 29, wurde eine Fluoreszenz wahrgenommen, wobei sich deren Maximum im Bereich 450—485 nm befindet. Die Verbindung 29 zeigt keine Fluoreszenz, immerhin konnte dieses Ergebnis auch erwartet werden, nachdem es bekannt ist, daß Nitroderivate der Pyrazoline dieses Typs nur ausnahmsweise Fluoreszenzeigenschaften aufweisen [24].

Auf der Grundlage der mittels der Ultraviolett-, Ultrarot- und Fluoreszenzspektrophotometrie erhaltenen Ergebnisse kann man den synthetisierten Verbindungen die Struktur der vorausgesetzten 1,3,5-trisubstituierten 2-Pyrazoline zuschreiben. Die übrigen Ergebnisse der spektrophotometrischen Studien werden nach und nach veröffentlicht werden.

*Frau V. Hartelová vom Institut für anorganische und organische Chemie der Pharmazeutischen Fakultät an der Komenský-Universität in Bratislava sei für die Bestimmung der Schmelzpunkte und für die Durchführung der Analysen mein Dank ausgesprochen. Herrn T. Obert vom Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava danke ich für die Messung der Ultraviolett- und Fluoreszenzspektren. Ferner bedanke ich mich bei den Hörerinnen A. Brádlarová, M. Hatinová und E. Kmentová für die Mitarbeit bei der Synthese einiger Verbindungen.*

### Literatur

1. Wagner A., Schellhammer C. W., Petersen S., *Angew. Chem.* **78**, 769 (1966).
2. Knorr L., Laubmann H., *Ber.* **21**, 1209 (1888).
3. Chase B. H., Evans J. M., *J. Chem. Soc.* **1964**, 4825.
4. Auwers K., Hollmann H., *Ber.* **59B**, 601 (1926).
5. Kendall J. D., Duffin G. F. (Ilford Ltd.), *Brit. Patent* 670 857 (1949); *Brit. Patent* 698 253 (1953).
6. Chambers W. M., Willard M. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 3374 (1960).
7. Willey R. H., Jarboe C. H., Hayes F. N., Hansbury F., Nielsen J. T., Callahan P. X., Sellars M. C., *J. Org. Chem.* **23**, 732 (1958).
8. Kloetzel M. C., Chubb F. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 4226 (1957).
9. Sandler R. S., Tsou K. C., *J. Chem. Phys.* **39**, 1062 (1963).
10. Neuenhoeffer O., Rosahl D., *Chem. Ber.* **86**, 226 (1953).
11. Lavrušin V. F., Cukerman S. V., Burjakovskaja E. G., *Chim. Geterocykl. Sojed.* **1965**, 323.
12. Sandler S. R., Loshack S., Broderick E., Tsou K. C., *J. Phys. Chem.* **66**, 404 (1962).
13. Toi Y., Kawai M., Isagawa K., Maruyama T., Fushizaki Y., *Nippon Kagaku Zasshi* **86**, 1322 (1965).
14. Maruyama T., Kawai M., Kuroki N., Konishi K., *Kogyo Kagaku Zasshi* **69**, 86 (1966).
15. Toi Y., Kawai M., Isagawa K., Fushizaki Y., *Nippon Kagaku Zasshi* **88**, 1095 (1967).
16. Kohler E. P., Chadwell H. M., *Org. Synth. Coll. Vol. I*, **1946**, 78.
17. McPherson A., Stratton C., *J. Amer. Chem. Soc.* **37**, 908 (1915).
18. Wieland H., Popper C., Seefried H., *Ber.* **55**, 1827 (1922).
19. Thoms H., Ritsert K., *Ber. Deut. Pharm. Ges.* **31**, 71 (1921).
20. Knorr L., *Justus Liebigs Ann. Chem.* **238**, 200 (1887).
21. Straus F., *Ber.* **51**, 1457 (1918).
22. Ried W., Dankert G., *Chem. Ber.* **90**, 2707 (1957).
23. Ralford L., Peterson W., *J. Org. Chem.* **1**, 544 (1937).

24. Nurmuchametov R. N., Tisčenko V. G., *Opt. Spektrosk.* **23**, 83 (1967).
25. Cukerman S. V., Burjakovskaja E. G., Rozum J. S., *Ž. Prikl. Spektrosk.* **8**, 453 (1968).
26. Krasnec L., Ďurinda J., Szücs L., *Chem. Zvesti* **15**, 558 (1961).
27. Marvel C. S., Coleman L. E., Scott G. P., *J. Org. Chem.* **20**, 1785 (1955).
28. Raiford L. C., Davis H. L., *J. Amer. Chem. Soc.* **50**, 156 (1928).
29. Baroni E. E., Kovyřzina K. A., Andrejesčev E. A., *Ž. Obšč. Chim.* **30**, 2002 (1960).

Übersetzt von K. Ullrich