

Synthesen mit Nitrilen, XLV¹⁾

2-(1,3-Dioxo-2-indanyliden)benzimidazolin — ein Indigo-Isomeres

Hans Junek*, Herwig Fischer-Colbrie und Heinz Sterk

Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Abteilung für Organische Chemie I,
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz

Eingegangen am 27. September 1976

2-Dicyanomethylen-1,3-indandion (1) reagiert mit *o*-Phenylendiamin zu einem Gemisch von 2-(1,3-Dioxo-2-indanyliden)benzimidazolin (4) und (11*H*-Indeno[1,2-*b*]chinoxalin-11-yliden)malononitril (5). Sowohl durch isolierte Zwischenprodukte, als auch durch Alternativsynthesen ergeben sich Strukturbeweise. Die Verbindungen 4a–d sind in bezug auf die Lage der C=O- bzw. NH-Funktionen als Isomere des Indigos anzusprechen.

Syntheses with Nitriles, XLV¹⁾

2-(1,3-Dioxo-2-indanylidene)benzimidazoline — an Isomer of Indigo

The reaction of 2-dicyanomethylene-1,3-indandione (1) with *o*-phenylenediamine has been investigated and 2-(1,3-dioxo-2-indanylidene)benzimidazoline (4) and (11*H*-indeno[1,2-*b*]quinoxaline-11-ylidene)malononitrile (5) have been isolated. Proof of structure is given by isolated intermediates and alternative syntheses. Compounds 4a–d can be classified as isomers of indigo with respect to the C=O and NH-functions.

Elektrophile Olefine wie Tetracyanethylen oder 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion (1) können mit Stickstoffbasen vielfältig reagieren. Im Sinne eines nucleophilen Angriffs setzen sich einbasische aliphatische bzw. aromatische Amine so um, daß es letztlich zur Abspaltung von HCN kommt (Amin-HCN-Austauschreaktion)^{2–4)}, während *N*-substituierte bzw. 2,6-disubstituierte Aniline in *p*-Position an der C=C-Doppelbindung von 1 angreifen⁵⁾.

Da Benzidin mit 2 Moläquivv. 1 reagiert³⁾, schien es interessant, die Umsetzung mit *o*-Phenylendiaminen 2a–e zu untersuchen. Erhitzt man 1 in Ethanol mit 2a–e, so erhält man über ein Zwischenprodukt 3 ein Gemisch zweier hochschmelzender und in organischen Lösungsmitteln schwerlöslicher Reaktionsprodukte, die durch Sublimation getrennt werden können. Als Rückstand verbleiben dabei die gelben 2-(1,3-Dioxo-2-indanyliden)benzimidazoline 4a–d. Ein Strukturbeweis ergibt sich durch eine Alternativsynthese aus Phthalsäureanhydrid und 2-Methylbenzimidazol, wobei das mit 4a identische Produkt entsteht.

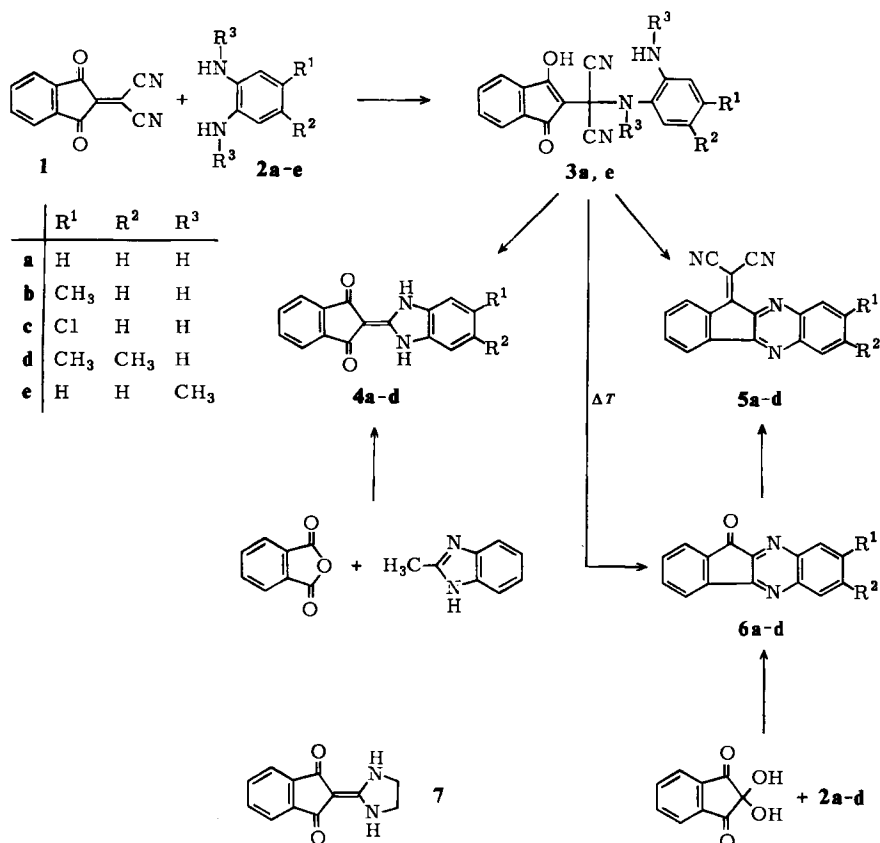
¹⁾ XLIV. Mittel.: H. W. Schmidt und H. Junek, Monatsh. Chem., im Druck. — XLIII. Mittel.: H. Junek und B. Wolny, Monatsh. Chem. 107, 999 (1976).

²⁾ H. Aigner, H. Junek und H. Sterk, Monatsh. Chem. 101, 1145 (1970).

³⁾ H. Junek, H. Aigner und H. Fischer-Colbrie, Monatsh. Chem. 103, 639 (1972).

⁴⁾ H. Fischer-Colbrie, H. Aigner und H. Junek, Monatsh. Chem. 106, 743 (1975).

⁵⁾ H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie und H. Aigner, Tetrahedron Lett. 1973, 2993.



Der letztere Syntheseweg ist zwar bereits mehrfach in der Literatur beschrieben⁶⁻⁸⁾, jedoch wird für **4a** stets die tautomere Form mit einem Proton in Position 2 des Indandionanteiles angegeben. Ein infolge der extremen Schwerlöslichkeit der Verbindung in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum läßt außer den Aromatensignalen keine weiteren C–H-Protonen erkennen. Auch eine $^1\text{H-FT}$ -Aufnahme in DMSO gibt keinen Hinweis für ein aliphatisches Proton. Da außerdem die Absorptionssignale des Aromaten des Indandionanteiles eindeutig die bekannte Eigenschaft zeigen, nicht aufgespalten zu sein⁹⁾, ist hiermit ein weiterer Beweis für das Vorliegen einer von C-2 des Indandionanteiles ausgehenden Doppelbindung, wie in **4a** angegeben, erbracht.

Die aus der Reaktion von **1** mit **2a–e** erhaltenen Sublimationsprodukte **5a–d** können als (11*H*-Indeno[1,2-*b*]chinoxalin-11-yliden)malononitrile identifiziert werden, da sie durch Umsetzung der nach *Ruhemann*¹⁰⁾ bzw. *Popp*¹¹⁾ aus Ninhydrin und **2a–d** zugänglichen Indenochinoxaline **6a–d** mit Malononitril leicht synthetisierbar sind.

⁶⁾ W. Baczyński und St. Niementowski, Anz. Akad. Wiss. Krakau **1902**, 421; C. **1902**, 940; siehe auch E. Bamberger und B. Berlé, Liebigs Ann. Chem. **273**, 318 (1893).

⁷⁾ I. v. Alphen, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **59**, 289 (1940).

⁸⁾ D. G. Manly, A. Richardson, A. M. Stock, C. H. Tilford und E. D. Amstutz, J. Org. Chem. **23**, 373 (1958).

⁹⁾ H. Sterk und H. Holzer, Organic Magnetic Resonance **1974**, 133.

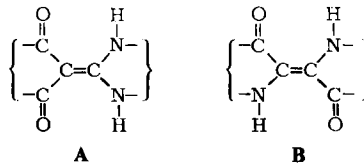
¹⁰⁾ S. Ruhemann, J. Chem. Soc. **97**, 1449 (1910).

¹¹⁾ F. D. Popp, J. Heterocycl. Chem. **9**, 1399 (1972).

Die Reaktion von **1** mit **2a–e** verläuft wahrscheinlich über eine Zwischenstufe, da bei der Umsetzung von **1** mit **2a** in etherischer Suspension bei Raumtemperatur das Addukt **3a** isoliert werden kann. Es ist außerordentlich instabil, spaltet beim trockenen Erhitzen Malononitril ab und geht dabei in das Indenochinoxalin **6a** über, während beim Erhitzen in Dimethylformamid oder Eisessig ein Gemisch von **4a** und **5a** gebildet wird. Während für die Weiterreaktion von **3a** zu **4a** der bereits beschriebene Mechanismus der HCN-Eliminierung^{2, 3, 12)} angenommen werden kann, muß für die Bildung von **5a** aus **3a** ein komplexer Reaktionsverlauf verantwortlich sein, der noch nicht näher untersucht wurde. Auch im Falle des *N,N'*-Dimethyl-*o*-phenyldiamins (**2e**) ist ein Zwischenprodukt **3e** erhältlich. Hier ist eine Kondensation zu **5** nicht möglich, doch auch die HCN-Eliminierung zu einem *N,N*-Dimethylderivat von **4a** ist nicht eindeutig gelungen, da beim Erhitzen von **3e** eine Reihe schwer trennbarer Folgeprodukte entstehen.

Schließlich verläuft auch die Umsetzung von **1** mit Ethylendiamin analog zu den *o*-Phenyldiaminen und führt zu 2-(1,3-Dioxo-2-indanylidene)imidazolin (**7**).

Die gelben Verbindungen **4a–d** sind in bezug auf die Lage der Carbonyl- bzw. NH-Funktionen (A) als Isomere des chromophoren Grundgerüsts von Indigo (**B**) anzusehen und bieten deshalb interessante Vergleichsmöglichkeiten bezüglich des Farbstoffcharakters.



So demonstrieren bereits die UV/S-Daten von **4a** [Methanol, λ_{\max} (lg ϵ): 295 (4.4); 345 (4.3); 355 nm (4.4)] im Vergleich mit Indigo (Ethanol, λ_{\max} 606 nm) den Einfluß der unterschiedlichen Anordnung der Donator- und Akzeptor-Gruppen in **A** und **B**.

Um diesen Einfluß der Anordnung der Donator- bzw. Akzeptor-Gruppen halbquantitativ darzustellen, sind an beiden Systemen (**4a**, Indigo, sowie den entsprechenden aromatenfreien Strukturen) PPP-Rechnungen¹³⁾ mit angeschlossenem CI-Verfahren durchgeführt worden, wie es mit ähnlichen Formalismen bereits von Lüttke und Mitarbb.¹⁴⁾ demonstriert wurde. Tab. 1 gibt einen Vergleich der berechneten und gefundenen Absorptionsbanden.

Aus den Werten erkennt man, daß auch bei der Rechnung der sehr wesentliche Unterschied zwischen Indigo und **4a** klar herauskommt, und daß wie beim Indigo auch bei **4a** die Rechnung zu langwellig liegende Werte liefert. Wie aus dem Termschema (Abb. 1) ersichtlich, ist diese Verschiedenheit dadurch gekennzeichnet, daß **4a** bei der elektro-





¹²⁾ Z. Rappoport und D. Ladkani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1973, 1045.

¹³⁾ Bei den PPP-Rechnungen wurde die Jaffé-Parametrisierung [H. H. Jaffé und G. Del Bene, J. Chem. Phys. 48, 1807, 4050 (1968)] angewandt, die N-Atome wurden mit 2 Elektronen entsprechend dem HMO-Formalismus angesetzt.

¹⁴⁾ Lit.-Zusammenstellung siehe P. Rys und H. Zollinger, Leitfaden der Farbstoffchemie, 2. Aufl., S. 135, Verlag Chemie, Weinheim 1976, sowie H. Bauer und G. Pfeiffer, Chemiker-Ztg. 100, 373 (1976); M. Klessinger, Tetrahedron 22, 3355 (1966), und E. Wille und W. Lüttke, Angew. Chem. 83, 853 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 803 (1971). U. Lohmann, F. G. Wentz und W. Lüttke, Chem. Ber. 110, 1421 (1977).

nischen Anregung, begründet durch die Änderung der Symmetrie der CO- bzw. NH-Funktionen, ein einem push-pull-Komplex ähnliches Verhalten zeigt.

Tab. 1. Vergleich der PPP-Daten mit den experimentell gefundenen UV-Absorptionen

Nr., Verbindung		Berechnet nm	Gefunden nm
Indigo	a)	685	606 (Ethanol)
	a)	639	528 ^{14, 15)} (Chloroform)
	a)	549	480 ^{14, 15)} (Cyclohexan)
4a	b)	424 ^{c)} , 379	355 (Methanol)
	b)	433	—
	b)	381	—
7	b)	—	360 ^{c)} , 318 (Methanol)

a) C_{2h} -Geometrie;

b) C_{2v} -Geometrie;

c) schwaches Vormaximum.

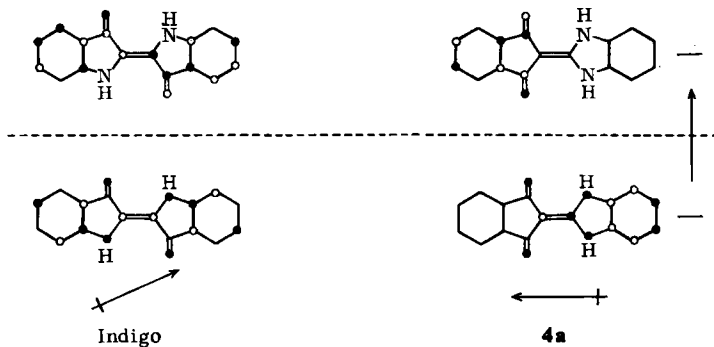


Abb. 1. Termschema des HOMO und LUMO von Indigo und **4a** aus der PPP-Rechnung mit den symbolischen Anregungsvektoren

© 423/76. 1

¹⁵⁾ W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, *Angew. Chem.* **78**, 638 (1966); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **5**, 598 (1966).

Die Arbeit wurde durch den *Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt, für die Durchführung der Rechnungen sei den Herren *G. Hippmann, K. Kalcher* und *J. Kalcher* gedankt.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi-Apparat nach Tottoli, unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian A 60 A, TMS innerer Standard. Massenspektren: AEI-MS 20. — Elektronenspektren: Beckman DB-Spektrophotometer. Die Rechnungen wurden am Grazer Rechenzentrum auf einem UNIVAC 494 Gerät durchgeführt.

1. (*3-Hydroxy-1-oxo-2-indenyl*)(*2-aminoanilino*)malononitril (**3a**): 1.0 g (5.0 mmol) **1** und 0.5 g (5.0 mol) **2a** werden in 50.0 ml peroxidfreiem Ether 30 min bei Raumtemp. gerührt, der entstandene Niederschlag (1.4 g) abgesaugt und bei Raumtemp. getrocknet. Gelbe Prismen, Zers. ab 95°C. IR(KBr): 3340–3400 (NH, OH), 2250 (CN), 1720 cm^{-1} (CO). — MS: m/e 232 (100%, $\text{M}^+ - 66 - 18 = \text{M}^+ - \text{Malononitril} - \text{H}_2\text{O}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_2$ (316.3) Ber. N 17.71 Gef. N 17.27

2. (*3-Hydroxy-1-oxo-2-indenyl*)(*2-methylamino-N-methylanilino*)malononitril (**3e**): 2.1 g (10.0 mmol) **1** und 1.4 g (10.0 mmol) **2e** werden 1 h bei Raumtemp. in 100.0 ml Benzol gerührt und der erhaltene Niederschlag aus Isopropylalkohol umkristallisiert, Ausb. 3.3 g (95%), gelbliche Nadeln vom Schmp. 120°C, Zers.

IR (KBr): 3420–3100 (NH, OH), 2180 (CN), 1720 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 10.2$ (OH), 7.8–6.8 (aromat. H), 3.2 ppm (s, CH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ (344.4) Ber. C 69.76 H 4.68 N 16.27 Gef. C 70.08 H 4.79 N 15.90

3. 2-(*1,3-Dioxo-2-indanylid*)benzimidazolin (**4a**)

a) 1.0 g (5.0 mmol) **1** werden in 50.0 ml Ethanol suspendiert und mit 0.6 g (5.0 mmol) **2a** 10 min zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird nach dem Trocknen sublimiert (180°C, 12 Torr), wobei **5a** absublimiert. Gelbe Plättchen aus Dimethylsulfoxid vom Schmp. > 300°C, Ausb. 0.5 g (38%).

b) 1.3 g 2-Methylbenzimidazol (10.0 mmol) und 1.5 g Phthalsäureanhydrid (10.0 mmol) werden 10 min auf 250°C erhitzt, in Ethanol aufgenommen und der Niederschlag aus Dimethylsulfoxid umkristallisiert, Ausb. 1.8 g (70%).

IR (KBr): 3200 (NH), 1680 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$): $\delta = 6.7$ (s) und 7.2 ppm (m, aromat. H). — MS: m/e 262 (100%), 234 (12), 206 (16), 205 (15), 194 (23), 179 (6).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (262.3) Ber. C 73.27 H 3.84 N 10.68 Gef. C 73.05 H 3.90 N 10.74

4. 2-(*1,3-Dioxo-2-indanylid*)-5-methylbenzimidazolin (**4b**): Aus 1.0 g (5.0 mmol) **1** und 0.6 g (5.0 mmol) **2b** wie unter 3a) angegeben. Ausb. 0.6 g (36%). Gelbe Plättchen aus Dimethylsulfoxid vom Schmp. > 300°C.

IR (KBr): 3200 (NH), 1680 cm^{-1} (CO). — MS: m/e 276 (100%), Fragmentierung sehr gering.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$ (276.3) Ber. C 73.90 H 4.38 N 10.14 Gef. C 73.54 H 4.34 N 10.11

5. 5-Chlor-2-(*1,3-dioxo-2-indanylid*)benzimidazolin (**4c**): Aus 1.0 g (5.0 mmol) **1** und 0.7 g (5.0 mmol) **2c** wie unter 3a) angegeben. Gelbe Plättchen aus Dimethylsulfoxid vom Schmp. > 300°C, Ausb. 0.6 g (40%).

IR (KBr): 3200 (NH), 1670 cm^{-1} (CO). — MS: m/e 296 (100%), 268 (4), 240 (7), 227 (9).

$\text{C}_{16}\text{H}_9\text{ClN}_2\text{O}_2$ (296.7) Ber. C 64.88 H 3.06 N 9.44 Gef. C 64.71 H 2.99 N 9.50

6. 5,6-Dimethyl-2-(*1,3-dioxo-2-indanylid*)benzimidazolin (**4d**): Aus 1.0 g (5.0 mmol) **1** und 0.7 g (5.0 mmol) **2d** wie unter 3a) angegeben. Gelbe Plättchen aus Dimethylsulfoxid vom Schmp. > 300°C, Ausb. 0.6 g (41%).

IR (KBr): 3200 (NH), 1680 cm^{-1} (CO). — MS: *m/e* 290 (100%), 275 (34), weitere Fragmentierung sehr gering.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ (290.3) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.22 H 4.81 N 9.62

7. 7-Methyl-11H-indeno[1,2-b]chinoxalin-11-on (**6b**)^{16, 17}: 1.8 g (10.0 mmol) Ninhydrin in 25.0 ml Ethanol werden mit einer Lösung von 1.2 g (10.0 mmol) **2b** in 10.0 ml Ethanol versetzt, 2 min zum Sieden erhitzt und der Niederschlag abgesaugt. Nach Sublimation (150°C, 18 Torr) gelbe Nadeln vom Schmp. 176°C, Ausb. 1.7 g (69%). — IR (KBr): 1720 (CO), 1560 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$ (246.3) Ber. C 78.04 H 4.09 N 11.38 Gef. C 77.91 H 4.11 N 11.32

8. 7-Chlor-11H-indeno[1,2-b]chinoxalin-11-on (**6c**)¹⁷: Aus 1.8 g Ninhydrin (10.0 mmol) und 1.4 g **2c** (10.0 mmol) wie unter 7. angegeben. Ausb. 1.9 g (71%), gelbe Nadeln vom Schmp. 233°C. — IR (KBr): 1720 (CO), 1560 cm^{-1} (Aromat).

$\text{C}_{15}\text{H}_7\text{ClN}_2\text{O}$ (266.7) Ber. C 76.56 H 2.65 Cl 13.29 N 10.50

Gef. C 76.41 H 2.71 Cl 13.26 N 10.41

9. (11H-Indeno[1,2-b]chinoxalin-11-yliden)malononitril (**5a**)

a) Wie unter 3a) angegeben, werden 0.5 g (36%) Sublimat erhalten, gelbe Nadeln vom Schmp. > 300°C.

b) 0.7 g (3.0 mmol) **6a**¹⁰ werden in 50.0 ml Ethanol suspendiert, mit einer Lösung von 0.3 g (5.0 mmol) Malononitril versetzt, 10 min zum Sieden erhitzt und 1 h bei Raumtemp. gerührt. Ausb. 0.9 g (100%).

IR (KBr): 2200 (CN), 1550 cm^{-1} (Aromat). — MS: *m/e* 280 (100%), 254 (4), 226 (2), 104 (4).

$\text{C}_{18}\text{H}_8\text{N}_4$ (280.3) Ber. C 77.13 H 2.88 N 19.99 Gef. C 76.82 H 3.11 N 20.04

10. (7-Methyl-11H-indeno[1,2-b]chinoxalin-11-yliden)malononitril (**5b**)¹⁷

a) Das bei der Darstellung von **4b** unter 4. angegebene Rohprodukt wird bei 180°C/12 Torr sublimiert: gelbe Nadeln vom Schmp. > 300°C, Ausb. 0.6 g (40%).

b) Aus 0.8 g (3.0 mmol) **6b** und 0.3 g (5.0 mmol) Malononitril wie für **5a** unter 9b) angegeben, Ausb. 0.9 g (100%).

IR (KBr): 2200 (CN), 1620 (C=N), 1590, 1550 cm^{-1} (Aromat). — MS: *m/e* 294 (100%), 276 (3), weitere Fragmentierung gering.

$\text{C}_{19}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (294.3) Ber. C 77.54 H 3.43 N 19.04 Gef. C 77.44 H 3.53 N 18.94

11. (7-Chlor-11H-indeno[1,2-b]chinoxalin-11-yliden)malononitril (**5c**)¹⁷

a) Das bei **4c** unter 5. angegebene Rohprodukt wird sublimiert (180°C, 12 Torr): gelbe Nadeln vom Schmp. > 300°C, Ausb. 0.6 g (38%).

b) Aus 0.8 g (3.0 mmol) **6d**¹⁰ und 0.3 g (5.0 mmol) Malononitril wie für **5a** unter 9b) angegeben; Ausb. 0.9 g (100%).

IR (KBr): 2220 (CN), 1620 (C=N), 1590, 1550 cm^{-1} (C=C, Aromat). — MS: *m/e* 314 (100%), 288 (10), 287 (10), 279 (40), 252 (13), 226 (11).

$\text{C}_{18}\text{H}_7\text{ClN}_4$ (314.7) Ber. C 68.70 H 2.24 Cl 11.27 N 17.80

Gef. C 68.32 H 2.39 Cl 11.25 N 17.81

12. (7,8-Dimethyl-11H-indeno[1,2-b]chinoxalin-11-yliden)malononitril (**5d**)

a) Aus dem für **4d** unter 6. angegebenen Ansatz werden durch Sublimation bei 180°C/12 Torr 0.6 g Sublimat (41%) erhalten; gelbe Nadeln vom Schmp. > 300°C.

¹⁶⁾ **6a** und **6d** sind in Lit.^{10, 11}) beschrieben.

¹⁷⁾ Für die Methylgruppe in **5b** bzw. **6b** kann auch die Position 8 zutreffen, dasselbe gilt auch für die Stellung des Chlors in **5c** bzw. **6c**. Eine Differenzierung der Isomeren konnte nicht getroffen werden.

b) Aus 0.8 g (3.0 mmol) **6d**¹⁰⁾ und 0.3 g (5.0 mmol) Malononitril wie für **5a** unter 9b) angegeben; Ausb. 1.0 g (100%).

IR (KBr): 2220 (CN), 1620 (C=N), 1590, 1550 cm^{-1} (C=C, Aromat). – MS: m/e 308 (100%), 293 (10), 280 (3), 154 (5).

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (308.3) Ber. C 77.92 H 3.92 N 18.17 Gef. C 77.94 H 4.08 N 17.89

13. 2-(1,3-Dioxo-2-indanylidene)imidazolin (7): 1.0 g (5.0 mmol) **1** rührt man in 200 ml Methanol 15 min bei Raumtemp., wobei 0.3 ml (5.0 mmol) Ethylendiamin zugegeben werden. Der Niederschlag wird aus Xylol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Schmp. $> 300^\circ\text{C}$, Ausb. 0.3 g (28%).

IR (KBr): 3320 (NH), 1640 cm^{-1} (CO). – MS: m/e 214 (100%), 185 (20), 158 (18), 130 (7). – $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 8.1 - 7.3$ (m, Aromat), 3.6 ppm (s, CH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (214.2) Ber. C 67.28 H 4.71 N 13.08 Gef. C 66.87 H 4.99 N 13.41

[423/76]