

Synthesen mit Nitrilen, 12. Mitt.:

Die Malonitril-ylidenverbindungen des Phenanthren-
und Acenaphthenchinons

Von

H. Junek, H. Hamböck und Brigitte Hornischer

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 10. Dezember 1966)

Phenanthrenchinon und Acenaphthenchinon geben mit Malonitril einfache Kondensationsprodukte, die gegenüber Hydrazin ein sehr unterschiedliches Verhalten zeigen. 9,10-Dihydro-9-(dicyan-methylen)phenanthren-10-on (**1**) spaltet dabei eine Nitrilgruppe unter Bildung eines zweifach substituierten Hydrazins **6** ab, während die analoge Acenaphthenchinonverbindung (**8**) durch Cyclisierung ein Acenaphthopyridazin **12a** liefert.

Phenanthrenequinone and acenaphthenequinone react with malonitrile to simple condensation products. With hydrazine, the 9,10-dihydro-9-(dicyano-methylene)-phenanthrene-10-on (**1**) gives a double-substituted hydrazine **6** by splitting off a nitrile group, while the analogous acenaphthenequinone-compound **8** cyclises with hydrazine to an acenaphtheno-pyridazine **12a**.

Die Umsetzungen von 1,3-Diketonen mit Malonitril und dessen Dimerem wurden bereits einer systematischen Untersuchung unterzogen¹. Es kommt hierbei durch Ringschluß zur Bildung von substituierten 1,2-Dihydropyridinen (siehe auch 11. Mitt.²). In diesem Zusammenhang sind nun 1,2-Diketone in diese Reihe einbezogen worden, wobei besonders das Verhalten von Phenanthrenchinon und Acenaphthenchinon gegenüber Malonitril Interesse erweckte. *Anderson, Bell* und *Duncan*³ haben bereits

¹ *H. Junek*, Mh. Chem. **95**, 1202, 1473 (1964).

² *H. Junek*, Mh. Chem. **96**, 2046 (1965).

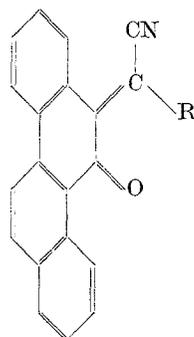
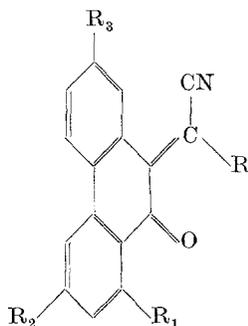
³ *D. M. W. Anderson, F. Bell* und *J. L. Duncan*, J. Chem. Soc. [London] **1961**, 4705.

1961 Kondensationsversuche zwischen Phenanthrenchinon und Malonitril in basischem Milieu (Diäthylamin) beschrieben. Sie erhielten dabei aber nur ein dunkelgefärbtes Reaktionsgemisch, aus dem kein einheitliches Produkt zu isolieren war.

Junek und *Hamböck*⁴ konnten vor kurzem zeigen, daß beim Erhitzen von Phenanthrenchinon und seinen Substitutionsprodukten mit Malonitril in Äthanol ohne Katalysatorzusatz eine tiefviolette Färbung auftritt, eine Erscheinung, welche zum mikrochemischen Nachweis in der Papierchromatographie und Tüpfelanalyse geeignet ist. Es gelingt bereits 0,5–10 µg der entsprechenden Chinone sicher nachzuweisen. Zur Aufklärung der Struktur dieses Farbstoffes, über den gesondert berichtet werden wird, hat es sich als notwendig erwiesen, die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppen solcher Chinone genauer zu untersuchen.

Unterbricht man nach kurzer Zeit die Reaktion zwischen Malonitril und Phenanthrenchinon, bevor die Kristallisation des Farbstoffes beginnt, so gelingt es, eine Vorstufe desselben zu isolieren; es handelt sich um die dunkelrote Monoylidenverbindung **1**. In Analogie dazu werden aus Retenchinon bzw. Chrysenchinon die Derivate **2** bzw. **4** erhalten.

Die Umsetzung von Phenanthren- bzw. Chrysenchinon mit Cyanacetamid kann im Gegensatz zu der mit Malonitril nur in Gegenwart eines Basenkatalysators erzwungen werden. Die Kondensationsprodukte **3** und **5** sind fast farblose Verbindungen, welche in Lösung sehr stark grünlich-gelb fluoreszieren.



- 1** R = CN, R₁ = R₂ = R₃ = H
2 R = CN, R₁ = CH₃, R₂ = H, R₃ = iso-Prop.
3 R = CONH₂, R₁ = R₂ = R₃ = H

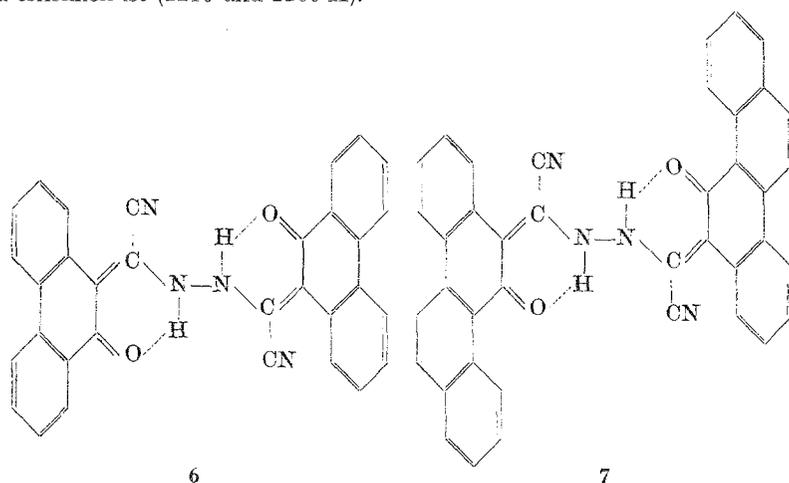
- 4** R = CN
5 R = CONH₂

Versucht man, die Carbonylgruppe des 9,10-Dihydro-9-(dicyanmethyl)-phenanthren-10-ons (**1**) oder des 1,2-Dihydro-2-(dicyanmethyl)-chrysen-1-ons (**4**) mit Hydrazin umzusetzen, so tritt nicht die er-

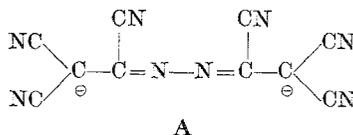
⁴ *H. Junek* und *H. Hamböck*, Mikrochim. Acta [Wien] **1966**, 522.

wartete Kondensation mit der Oxofunktion ein, sondern ein Mol Hydrazin reagiert mit zwei Molen der Ylidenverbindung unter Abspaltung von HCN zu **6** und **7**. Die Größe des Moleküls wird durch Molekulargewichtsbestimmungen, die Struktur durch das IR-Spektrum bestätigt. Beide Verbindungen fluoreszieren in Lösung sehr intensiv violett.

Die NH-Streckschwingungen von **6** liegen bei 3450, 3310, 3240 und 3190 K, woraus auf starke Wasserstoffbrückenbildung geschlossen werden kann. Die Carbonylbande wird bei 1660 K gefunden und zeigt daher gegenüber der Dicyanmethylenverbindung **1**, in welcher sie bei 1670 K liegt, eine Verschiebung. **6** weist auch, wie bei der Symmetrie des Moleküls zu erwarten ist, nur eine Nitrilbande bei 2219 K auf, während in **1** eine Aufspaltung derselben zu erkennen ist (2210 und 2200 K).



Die geschilderte Reaktion von Hydrazin mit **1** bzw. **4** findet eine Parallele in seiner Einwirkung auf Tetracyanäthylen. *Middleton, Little, Coffman* und *Engelhardt*⁵ berichten, daß es in diesem Falle auch zu einer symmetrischen Substitution des Hydrazins kommt. Das in Form seiner Salze isolierte Reaktionsprodukt wird von den genannten Autoren als 1,1,2,5,6,6-Hexacyano-3,4-diaza-hexadien-dianion (**A**) beschrieben.



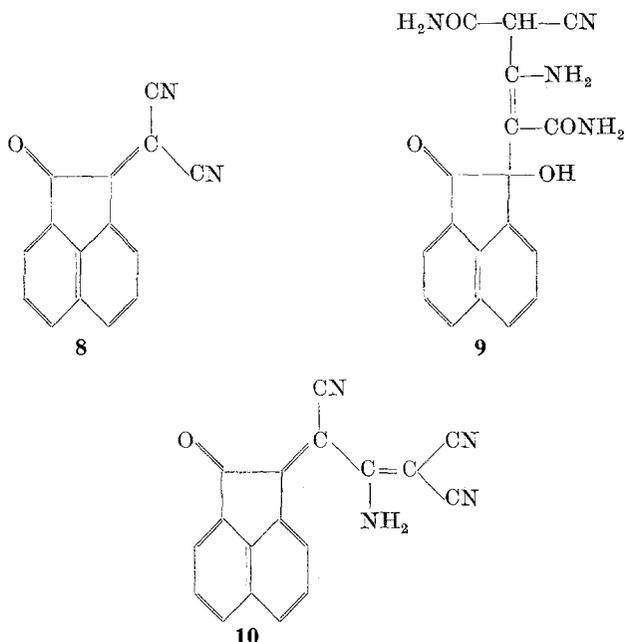
Da eine strukturelle Ähnlichkeit zwischen dem Tetracyanäthylen und den Monoilydenverbindungen **1** und **4** durchaus gegeben ist, kann ja eine ähnlich verlaufende Reaktion erwartet werden. Während jedoch **A** durch den Einfluß der Nitrilgruppen als starke π -Säure aufgefaßt werden muß, tritt dieser Effekt

⁵ *W. J. Middleton, E. L. Little, D. D. Coffman* und *V. A. Engelhardt*, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2797 (1958).

in **6** bzw. **7** nicht mehr in Erscheinung, vielmehr wird die Stabilität der beiden Verbindungen durch die Möglichkeit der Ausbildung von H-Brücken zwischen Hydrazinanteil und Carbonylgruppen gewährleistet.

Das Verhalten des Acenaphthenchinons gegenüber Malonitril unterscheidet sich wesentlich von dem des Phenanthrenchinons. Wohl wird auch ohne Basenkatalysator die Ylidenverbindung **8** in orangeroten Prismen erhalten, eine weitere, dem Phenanthrenchinon analoge Farbstoffbildung erfolgt jedoch nur in basischem Milieu, ein Umstand, der auch einen papierchromatographischen Nachweis mit Malonitril unmöglich macht⁴.

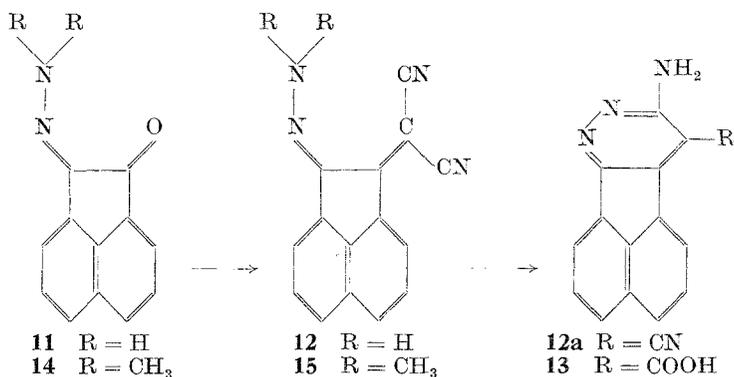
Mit Cyanacetamid erhält man aus Acenaphthenchinon ein farbloses Reaktionsprodukt **9** (Bruttoformel $C_{18}H_{14}N_4O_4$). Dies entspricht einer Addition von zwei Mol Amid an das Chinon. Solche Additionsreaktionen von weniger aktiven Methylenverbindungen an Acenaphthenchinon im Sinne eines Primärschrittes einer *Knoevenagel*-Kondensation sind schon bekannt⁶. Das IR-Spektrum von **9** weist nicht nur auf das Vorhandensein von Aminogruppen, sondern auch auf das eines Hydroxyls hin (3470, 3400, 3330, 3280 und 3060 K). Außerdem finden sich drei Carbonylbanden, welche zwei Säureamidgruppen (1690 und 1670 K) und einer Ketofunktion (1730 K) zuzuordnen sind. Im Vergleich dazu liegt die CO-Schwingung



⁶ O. Hinsberg, Ber. dt. chem. Ges. **43**, 901 (1910), s. auch A. Sircar und S. Sen, J. Indian Chem. Soc. **8**, 605 (1931).

im später zu besprechenden Acenaphthenchinonmonohydrazon bei 1725 K. Es ist daher auszuschließen, daß bei der Addition von zwei Mol Cyanacetamid an Acenaphthenchinon diese an beide Chinoncarbonyle erfolgt ist. Vielmehr wird angenommen, daß beide Säureamide unter Dimerisierung mit einem Carbonyl reagiert haben. Für die Struktur **9** spricht auch die Lage der Nitrilbande bei 2250 K, welche auf das Fehlen jeder Konjugation hindeutet.

Die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im dimeren Malonsäuredinitril bringt es mit sich, daß mit Acenaphthenchinon eine Kondensation zum 1-(1',3',3'-Tricyan-2'-amino)propenyl-acenaphthen-2-on (**10**) möglich ist. Phenanthrenchinon gibt mit dem Dimeren nur verharzte Produkte. Besonders auffallend ist bei einem Vergleich beider Chinone das Verhalten gegenüber Hydrazin. Acenaphthenchinon bildet ein Monohydrazon (**11**; die Darstellung ist gegenüber den Angaben von *Berend*⁷ verbessert worden), welches mit Malonitril umgesetzt werden kann und eine gelbgrüne Verbindung der Summenformel C₁₅H₈N₄ liefert. Sie kann in ebenso guter Ausbeute (75%) auch aus dem 1-(Dicyanmethyl)-acenaphthen-2-on (**8**) mit Hydrazin erhalten werden; ihre Analyse würde dem Kondensationsprodukt **12** entsprechen.



Im IR-Spektrum von **12** ist aber nun eine Aufspaltung der Nitrilbande, wie sie **8** zeigt (2210 und 2200 K), nicht mehr feststellbar, auch ist ein shift auf 2220 K eingetreten. Dies spricht gegen die Ylidenstruktur in **12** (vgl. auch **14**). Der Nachweis der Hydrazongruppierung über das Nitrosamin⁸, der beim Monohydrazon **11** noch glatt gelingt, verläuft negativ. Schließlich ist es auch möglich, durch saure Verseifung eine Nitrilgruppe in eine Säurefunktion überzuführen. Das dabei entstehende Produkt **13** weist im IR keine Nitrilbande mehr auf. Daraus kann geschlossen werden, daß zwischen der Aminfunktion und der Nitrilgruppe

⁷ L. *Berend*, J. prakt. Chem. [2] **60**, 1 (1899).

⁸ *Houben-Weyl*, Meth. org. Chemie, 4. Aufl. **2**, 706.

in **12** ein Ringschluß erfolgt ist, welcher zur Bildung des 3-Amino-4-cyan-acenaphtho[1,2-*c*]pyridazin **12a** führt. Dem erwähnten Hydrolyseprodukt **13** muß somit die Struktur einer 3-Amino-acenaphtho[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonsäure zukommen, da ohne einen vorhergehenden Ringschluß eine Verseifung einer Dicyanmethylengruppe in diesem Sinne ausgeschlossen werden kann⁹.

Das Acenaphthenchinon-*N,N*-dimethyl-monohydraxon (**14**) reagiert analog mit Malonitril zum rot gefärbten 1-(Dicyanmethylen)-2-(*N,N*-dimethylhydraxon)acenaphthen (**15**). Hier ist im IR-Spektrum, wie schon bei **8**, eine Aufspaltung der Nitrilbande zu beobachten (2210 K mit starker Schulter bei 2200 K). **15** wird auch aus der Ylidenverbindung **8** mit asymm. Dimethylhydrazin in Alkohol erhalten, wobei jedoch unter Kühlung gearbeitet werden muß, da beim Erwärmen nach einiger Zeit die erwähnten roten Kristalle von **15** wieder in Lösung gehen und ein gelber Niederschlag ausfällt, nämlich das Acenaphthenchinon-1,2-bis-dimethylhydraxon, das unter Verdrängung des Malonitrilrestes entstanden ist.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die beiden untersuchten Chinontypen — Phenanthren- und Acenaphthenchinon — nur in bezug auf die einfachen Ylidenverbindungen **1** und **8** des Malonitrils sich gleich verhalten. Worauf die Unterschiede bei den Reaktionen mit Hydrazin, Cyanacetamid oder dimerem Malonitril zurückzuführen sind, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden. Es ist anzunehmen, daß sterische Verhältnisse eine wesentliche Rolle spielen, da der Cyclopentendion-ring im Acenaphthenchinon ein stark gespanntes System darstellt. Dies wird auch durch die Ausbildung von Additionsverbindungen (**9**) bestätigt, da dadurch eine Herabsetzung der Ringspannung gegeben ist. Andererseits ist es aber beim Phenanthrenchinon unmöglich, einfache Kondensationen mit dem zweiten Carbonyl der Ylidenverbindung **1** durchzuführen.

Die Aufnahme und Interpretation der IR-Spektren erfolgte durch Herrn Dr. *H. Sterk* am hiesigen Institut, wofür an dieser Stelle besonders gedankt sei.

Experimenteller Teil

1. 9,10-Dihydro-9-(dicyanmethylen)-phenanthren-10-on (**1**)

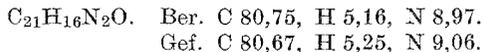
2 g Phenanthrenchinon und 3 g Malonitril werden vermischt und mit 50 ml sied. Äthanol übergossen, wobei sofort eine rotgefärbte Lösung entsteht. Durch Anreiben wird die Kristallisation gefördert und der Niederschlag, noch bevor die Mutterlauge violett wird, schnell abgesaugt. Waschen mit wenig Alkohol und sofortige Umkristallisation aus Chlorbenzol. Ausb. 2,0 g (80% d. Th.). Rote Nadeln vom Schmp. 206°.

C₁₇H₈N₂O. Ber. C 79,67, H 3,15, N 10,93.
Gef. C 79,51, H 3,32, N 10,66.

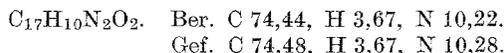
⁹ *H. Junek*, Mh. Chem. **94**, 890 (1963).

2. *9,10-Dihydro-1-methyl-7-isopropyl-9-(dicyanmethylen)-phenanthren-10-on* (2)

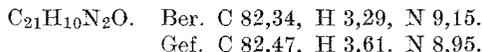
0,5 g Retenchinon und 2 g Malonitril erhitzt man in 20 ml Äthanol, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Beim Abkühlen werden 0,4 g rotbraune, flache Prismen vom Schmp. 134° erhalten. Umkristallisation aus Äthanol.

3. *9,10-Dihydro-9-(1'-cyan-1'-carbonsäureamid-methylen)-phenanthren-10-on* (3)

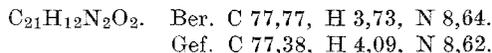
2 g Phenanthrenchinon und 2 g Cyanacetamid werden in 50 ml Äthanol heiß gelöst und unter Zusatz von 0,1 ml Diäthylamin 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Hierauf wird im Vak. auf 20 ml eingengt und mit 60 ml H₂O versetzt. Der abgesaugte Niederschlag (2 g, 77% d. Th.) gibt aus Essigester/Petroläther (PÄ) schwach bräunliche Stäbchen vom Schmp. 135° (u. Zers.).

4. *1,2-Dihydro-2-(dicyanmethylen)-chrysen-1-on* (4)

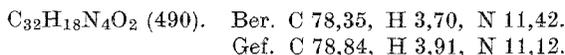
Man erhitzt 0,2 g Chrysenchinon in 75 ml Äthanol unter Rückfluß und gibt zu der siedenden Aufschlammung 3 g Malonitril zu. Das Reaktionsgemisch färbt sich dabei dunkel. Nachdem von wenig nicht gelöstem Chinon abgesaugt wurde, kristallisiert **4** beim Abkühlen in gelbbraunen Nadeln; nach Umkristallisation aus Chlorbenzol Schmp. 224° (u. Zers.).

5. *1,2-Dihydro-2-(1'-cyan-1'-carbonsäureamid-methylen)-chrysen-1-on* (5)

Zu einer sied. Lösung von 1 g Chrysenchinon und 1 g Cyanacetamid in 30 ml Äthanol werden 0,2 ml Diäthylamin zugegeben und 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Dann wird im Vak. eingengt und vorsichtig mit Wasser versetzt. Ausb. 0,6 g. Aus Alkohol gelbliche Stäbchen, Schmp. (u. Zers.) ab 190°.

6. *N,N'-[9-(9,10-Dihydrophenanthryliden-10-on)-cyanmethyl]-hydrazin* (6)

Man suspendiert 0,3 g Phenanthrenchinon-malonitril (**1**) in 30 ml Äthanol und versetzt langsam mit 0,7 ml Hydrazinhydrat, wobei ein Farbumschlag nach Gelb eintritt. Nach kurzem Erhitzen bis zum beginnenden Sieden läßt man erkalten und saugt ab. Ausb. 0,25 g. Graue Nadeln aus Dioxan oder Chlorbenzol, Schmp. 258° (u. Zers.).

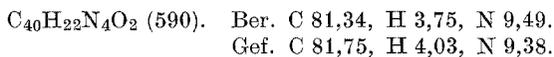


Mol.-Gew. Gef. 510. (dampfdruckosmometrisch best.).

7. *N,N'-[2-(1,2-Dihydrochrysyliden-1-on)-cyanmethyl]-hydrazin* (7)

Man verrührt 0,2 g **4** tropfenweise mit Hydrazinhydrat, solange noch eine Umsetzung zu beobachten ist, worauf mit 20 ml Dioxan versetzt und kurz

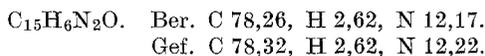
zum Sieden erhitzt wird. Nach dem Abkühlen erhält man 0,15 g fast farbloser Nadeln. Aus Dioxan Schmp. 300° (u. Zers.).



Mol-Gew. Gef. 604 (dampfdruckosmometrisch).

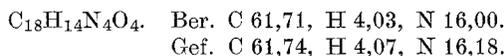
8. *1-(Dicyanmethylen)-acenaphthen-2-on (8)*

5 g Acenaphthenchinon und 5 g Malonitril werden in 70 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß erhitzt und hierauf der orangerote Niederschlag abfiltriert. Ausb. 6,2 g (98% d. Th.). Aus Eisessig braunrote Prismen, Schmp. 240°.



9. *1-Hydroxy-1-(3'-cyan-1',3'-dicarbonsäureamid-2'-aminopropen-1)-acenaphthen-2-on (9)*

Zu einer sied. Lösung von 5 g Acenaphthenchinon und 4 g Cyanacetamid in 30 ml Äthanol läßt man 0,3 ml Diäthylamin zutropfen und erhitzt noch 15 Min. Ausb. 6,7 g. Farblose Nadeln aus Dioxan, Schmp. 242°.



10. *1-(1',3',3'-tricyan-2'-amino-propen-2-yl)-acenaphthen-2-on (10)*

Nach 1stdg. Erhitzen von 0,5 g Acenaphthenchinon und 1 g dimerem Malonitril in 6 ml Äthanol erhält man 0,4 g ockerfarbene Nadeln; Schmp. (aus Nitrobenzol) 280° (u. Zers.).

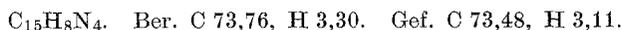


11. *Acenaphthenchinonmonohydraton (11)^s*

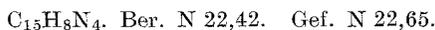
5 g Acenaphthenchinon und 1,4 g Hydrazinhydrat werden vermengt und zum schwachen Sieden erhitzt. Nach Zugabe von weiteren 20 ml Äthanol und etwas Aktivkohle wird heiß abfiltriert und aus dem erkalteten Filtrat mit Wasser das Hydrazon gefällt. Ausb. 3,2 g (59% d. Th.). Aus Alkohol hellbraune Prismen. Schmp. 138°.

12. *3-Amino-4-cyan-acenaphtho[1,2-c]pyridazin (12 a)*

a) 1 g Acenaphthenchinonmonohydraton und 1 g Malonitril erhitzt man unter Zugabe von 0,5 ml Piperidin in 20 ml Äthanol 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden. Der gelbgrüne Niederschlag (1 g = 75% d. Th.) wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. über 300° (u. Zers.).



b) 1,5 g **8** und 0,4 ml Hydrazinhydrat geben nach 30 Min. in siedendem Äthanol 1,2 g **12 a**. Reinigung wie bei a) angegeben.



13. *3-Amino-acenaphtho[1,2-c]pyridazin-4-carbonsäure* (13)

0,5 g 3-Amino-4-cyan-acenaphtho[1,2-c]pyridazin **12 a** werden mit 20 ml 50proz. H_2SO_4 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach 1 Stde. wird der gelbgrüne Niederschlag abgesaugt und aus *DMF* umkristallisiert. Schmp. über 300° (u. Zers.).

$\text{C}_{15}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. N 15,96. Gef. N 15,55.

14. *Acenaphthenchinon-N,N-dimethyl-monohydrzon* (14)

2 g Acenaphthenchinon werden mit 2 ml asymm. Dimethylhydrazin 30 Min. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Durch vorsichtiges Ausfällen mit Wasser erhält man 0,4 g Hydrzon. Reinigung durch Umkristallisation aus Cyclohexan. Gelbe Prismen. Schmp. 65° .

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 74,98, H 5,39. Gef. C 74,70, H 5,15.

15. *1-(Dicyanmethylen)-2-(N,N-dimethylhydrazon)-acenaphthen* (15)

a) Aus 0,2 g Acenaphthenchinon-N,N-dimethyl-monohydrzon, 0,2 g Malonitril und 0,2 ml Piperidin in 2 ml Äthanol. Man hält die Lösung 10 Min. im Sieden und fällt dann mit Wasser. Ausb. 0,1 g. Rote Prismen aus Eisessig. Schmp. 160° .

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{N}_4$. Ber. C 74,98, H 4,44. Gef. C 74,57, H 4,36.

b) 1 g **8** und 2 ml asymm. Dimethylhydrazin vermischt man unter Eiskühlung. Nach kurzer Zeit fällt ein roter Niederschlag aus, der abfiltriert und mit Alkohol angerieben wird. Ausb. 0,65 g. Nach Schmelz- und Mischschmp. identisch mit dem unter a) beschriebenen Produkt.

16. *Acenaphthenchinon-1,2-bis(dimethyl-hydrzon)* (16)

2 g **8** werden in 2 ml Äthanol unter Zugabe von 4 ml asymm. Dimethylhydrazin zum Sieden erhitzt. Der zuerst ausgefallene rote Niederschlag geht allmählich wieder unter gleichzeitiger Grünfärbung in Lösung. Man erhitzt noch solange, bis ein gelber Kristallbrei anfällt. Ausb. 1,2 g. Aus Alkohol/Wasser gelbe Balken vom Schmp. $111\text{--}113^\circ$.

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4$. Ber. C 72,15, H 6,81, N 21,04.
Gef. C 71,95, H 6,59, N 20,69.