

Synthesen mit Nitrilen, 18. Mitt.:

Untersuchungen über den Farbstoff aus Phenanthren-
chinon und Malonitril

Von

H. Junek, H. Hamböck und H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 22. Januar 1968)

Aus Phenanthrenchinon und Malonitril kann ein blauvioletter Farbstoff erhalten werden, dem die Struktur des 12,13-Dicyano-9*H*-dibenzo[*e, g*]pyrido[2,3-*b*]indols zukommt.

Condensation of phenanthraquinone with malonitrile yields a blue-violet dye. The structure was found to be that of a 12,13-dicyano-9*H*-dibenzo[*e, g*]pyrido[2,3-*b*]indole.

Die intensive Farbreaktion von 1,4-Benzochinonen mit Nitrilen der Malonsäure ist bereits Gegenstand einer Reihe von Arbeiten verschiedener Autoren gewesen, wie von *Kesting*¹, *Craven*², *Wood* et al.³ sowie *Derkosch* und *Specht*⁴.

Allerdings erwiesen sich die isolierten Produkte nach gründlicher Reinigung in der Mehrzahl als nahezu farblos. *Kesting*¹ formuliert die im alkalischen Bereich entstehenden, instabilen farbigen Verbindungen als „Acisalze“, ein Strukturbeweis wird jedoch nicht erbracht. *Junek*^{5, 6} hat erstmals darauf hingewiesen, daß auch ohne Basenkatalyse eine Um-

¹ *W. Kesting*, *Angew. Chem.* **41**, 358, 745 (1928); *J. prakt. Chem.* [2] **138**, 215 (1933).

² *R. Craven*, *J. Chem. Soc.* [London] **1931**, 1605.

³ *J. H. Wood, C. S. Colburn, J. L. Cox* und *H. C. Garland*, *J. Amer. Chem. Soc.* **66**, 1540 (1944).

⁴ *J. Derkosch* und *I. Specht*, *Mh. Chem.* **92**, 542 (1962).

⁵ *H. Junek*, *Mh. Chem.* **91**, 479 (1960).

⁶ *H. Junek* und *H. Wittmann*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1962**, 114.

setzung eintritt. So wird aus Cyanessigsäure und 1,4-Benzochinon in wäßriger Lösung ein rotfarbiges Tetrahydro-pentacen-trichinon erhalten.

Auch Phenanthrenchinon ist in diese Untersuchungen bereits einbezogen worden. *Anderson, Bell* und *Duncan*⁷ beschreiben die Reaktion mit Malonitril unter Zusatz von Basen. Die dunkel gefärbten Produkte konnten jedoch nicht gereinigt werden. Nach *Junek* und *Hamböck*⁸ geben 9,10-Phenanthrenchinone und 1,2-Chrysenchinon mit Malonitril in wäßrig-alkoholischer Lösung sehr intensive, blaue bis violette Farbtöne, die für den mikrochemischen Nachweis der betreffenden Chinone geeignet sind. Über Isolierung, Eigenschaften und Struktur des Farbstoffes aus Phenanthrenchinon soll in der vorliegenden Arbeit berichtet werden.

Zur Darstellung wird Malonsäuredinitril mit Phenanthrenchinon in 96proz. Äthanol erhitzt. Bereits nach einigen Sekunden färbt sich die Lösung dunkelrot und als Zwischenprodukt tritt das 9,10-Dihydro-9-(dicyanmethyl)-phenanthren-10-on (**1**) auf⁹, welches in kurzer Zeit in den Farbstoff übergeht, der in nahezu schwarzen Kristallen erhalten wird. Es ist daher auch möglich, den letzteren aus **1** und zusätzlichem Malonitril zu gewinnen.

Zur Reinigung wird aus *DMF*, *DMSO* oder viel Nitrobenzol umkristallisiert. Trotzdem erweist sich das Produkt am Papierchromatogramm als nicht einheitlich. Eine säulenchromatographische Trennung ist ebenfalls noch unzureichend. Hier macht sich eine Instabilität des adsorbierten Farbstoffes störend bemerkbar. Erst die anschließende Vakuumsublimation bei 300° und 10⁻¹ Torr liefert ein homogenes Produkt.

Eine technische Prüfung des Farbstoffes hat ergeben, daß er als Druckfarbe relativ farbschwach und die Lichtechtheit unzureichend ist¹⁰.

Der Reaktionsverlauf ist durch folgende Gesichtspunkte gekennzeichnet:

1. Ein Basen- oder Säurezusatz verhindert die Reaktion.
2. Ein Einfluß des Lösungsmittels tritt deutlich in Erscheinung. Wasserfreie Medien (Aceton, Dioxan, Chlorbenzol) verhindern die Farbstoffbildung weitgehend, niedere Alkohole mit geringem Wasserzusatz eignen sich am besten.
3. Bei Zugabe von Tetracyanäthylen oder Hydrochinon wird die Umsetzung auf der Stufe der Mono-ylidenverbindung **1** abgebrochen.
4. Bei der Reaktion entweicht Blausäure.

Die Elementaranalyse weist auf die Zusammensetzung C₂₁H₁₀N₄, die durch dampfdruckkosmetrische *MG*-Bestimmung und den Parent peak im Massenspektrum bestätigt wird. Damit läßt sich formal eine Bruttogleichung aufstellen, wonach aus Phenanthrenchinon und drei Mol

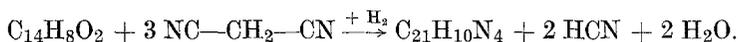
⁷ *D. M. W. Anderson, F. Bell* und *J. L. Duncan*, *J. Chem. Soc.* [London] **1961**, 4705.

⁸ *H. Junek* und *H. Hamböck*, *Mikrochim. Acta* [Wien] **1966**, 222.

⁹ *H. Junek, H. Hamböck* und *B. Hornischer*, *Mh. Chem.* **98**, 315 (1967).

¹⁰ Diese Untersuchungen wurden in der Farbstoffabteilung der *J. R. Geigy AG*, Basel, durchgeführt, wofür an dieser Stelle gedankt sei.

Malonitril unter Abspaltung von je zwei Mol HCN und H₂O der Farbstoff entsteht:



Der Abspaltung von Blausäure während der Kondensation kommt insofern Bedeutung zu, als es kaum gelingt, aus Malonitril HCN in Freiheit zu setzen. Dies ist im allgemeinen nur dann möglich, wenn durch die Nachbarschaft stark elektronegativer Gruppen in α -Stellung zur Nitrilgruppe eine Aktivierung gegeben ist, z. B. bei Aroyl-cyaniden¹¹. Eine quantitative Bestimmung der Blausäure durch Absorption, durch Umsetzung mit AgNO₃-Lösung und auf gaschromatographischem Wege ist versucht worden. Obwohl die Fehlergrenze dabei naturgemäß groß ist, wird die angeführte Bruttogleichung durch diese Ergebnisse bestätigt. Die Probenentnahme für die gaschromatographische Bestimmung erfolgte aus dem Gasraum des Reaktionsgefäßes nach der von *Binder*¹² angegebenen Dampfraum-Analysen-Methodik. Andere Reaktionsgase sind nicht nachweisbar.

Definierte Abbau- und Umsetzungsprodukte des Farbstoffes können nicht erhalten werden. Saure Hydrolyse, Acetylierung und Hydrierung führen nur zu amorphen Produkten, die sich nicht reinigen ließen. Die Oxydation mit Chromsäure liefert in geringer Menge Phenanthrenchinon. Gegenüber wäßrigen Alkalien ist der Farbstoff auch in der Siedehitze unempfindlich. Aus diesen Eigenschaften und dem geringen Wasserstoffgehalt der Verbindung kann geschlossen werden, daß es sich um ein kondensiertes Ringsystem handelt. Dieser Befund wird auch durch das IR-Spektrum erhärtet. Bei 3260 K findet sich eine Bande entsprechend einer NH-Schwingung, bei 2230 K absorbiert die CN-Gruppe, bei 1605 und 1590 K der Aromat. Banden bei 1560 und 1540 K deuten auf die C=C-Schwingung eines 5-Ringes hin.

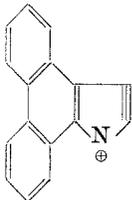
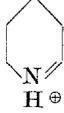
Aus dem Massenspektrum (Tab. 1) kann geschlossen werden, daß mindestens zwei Nitrilgruppen vorhanden sind ($m/e = 242$). Für die sek. Aminogruppe wird ein Einbau in ein cyclisches System angenommen ($m/e = 214$). Somit verbleibt nur ein Stickstoffatom, für welches ebenfalls ein Heterocyclus herangezogen wird ($m/e = 84$). Da nun zusätzlich zum Phenanthrengerüst und den zwei erwähnten Nitrilgruppen 5 C-Atome und 1 H-Atom die Differenz auf C₂₁H₁₀N₄ bilden, bleibt nur die Möglichkeit der Bildung eines kondensierten, heteroaromatischen Systems, bestehend aus je einer Phenanthren-, Pyrrol- und Pyridineinheit. Die Art der Fragmentierung im Massenspektrum läßt für **6** dann nur die Struktur des 12,13-Dicyan-9*H*-dibenzo-*[e,g]*pyrido[2,3-*b*]indols zu. Diese Annahme stimmt überein mit der geringen chemischen Reaktionsfähigkeit, dem hohen Schmelzpunkt, dem IR-Spektrum sowie auch mit dem noch zu

¹¹ *A. Dornow* und *H. Grabhöfer*, Chem. Ber. **91**, 1824 (1958).

¹² *H. Binder*, J. Chromatogr. **25**, 189 (1966).

diskutierenden Reaktionsweg, der ja vom Zwischenprodukt **1** ausgehen muß.

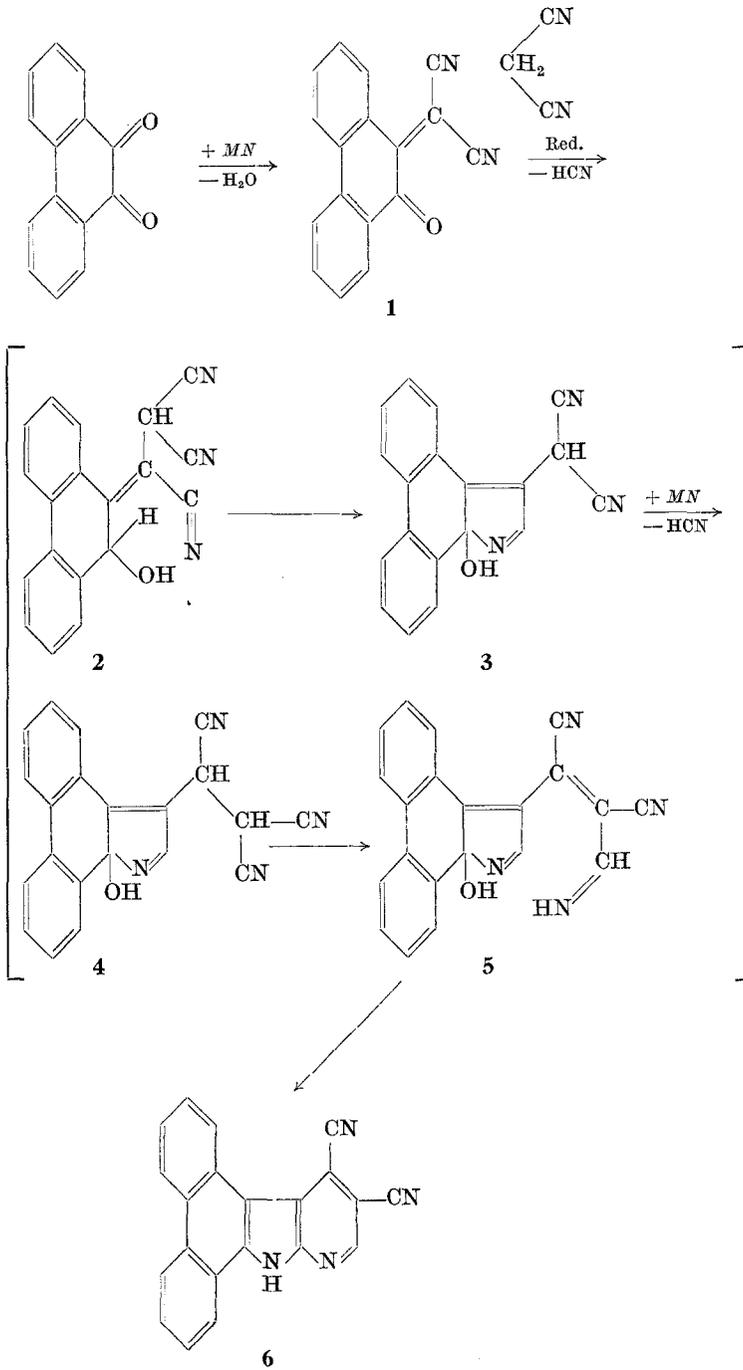
Tabelle 1. Massenspektrum von **6**

<i>m/e</i>	%	Fragment
318	100	parent-peak
292	10	$M-(\text{---C=N---})$
255	27	$M-(\text{NC---CH=CH}_2)$
242	27	$M-(\text{NC---C=C---CN})$
214	25	
84	27	
55	30	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCN}$
44	77	

Die Carbonylgruppe im 9,10-Dihydro-9-(dicyanmethylen)-phenanthren-10-on (**1**) ist durch die benachbarte Nitrilgruppe sterisch so abgeschirmt, daß z. B. Umsetzungen mit Hydrazin nicht im Sinne einer Carbonylreaktion erfolgen, sondern an der Nitrilgruppe angreifen⁹. Ferner ist hervorzuheben, daß es sich bei **1** um ein vinyloges Aroylcyanid handelt. Dementsprechend wird der Angriff des Malonitrils an **1** an der Dicyanmethylen-komponente erfolgen, wobei HCN abgespalten wird. Gleichzeitig muß ein Reduktionsschritt angenommen werden, welcher die Carbonylgruppe in die Alkoholfunktion verwandelt (**2**). Entsprechende Redoxvorgänge sind auch schon bei der Umsetzung von *p*-Benzochinon mit Cyanessigsäure aufgezeigt worden⁵. Unter Prototropie ist der erste Ringschluß zu **3** möglich. Unter weiterer HCN-Eliminierung greift nun das zweite Mol Malonitril ein, wodurch über **4**, das sich in der tautomeren Form **5** cyclisiert, unter Kondensation von H₂O und Wanderung eines H-Atoms schließlich **6** entsteht.

Erwähnt sei noch, daß bei der Trimerisierung von Malonitril ähnliche Teilschritte des Ringschlusses vorliegen¹³. Damit ist auch erklärlich, warum

¹³ H. Junek und H. Sterk, Z. Naturforsch. **22b**, 732 (1967).



Cyanacetamid und Cyanessigsäure mit Phenanthrenchinon keinen Farbstoff liefern. Auf die Möglichkeit eines radikalischen Verlaufes der Reaktion soll nicht näher eingegangen werden, obwohl die Hemmung durch Radikalfänger darauf hinweist.

Der angeführte Mechanismus steht in vielen Punkten in Übereinstimmung mit der Bildung eines blauen Farbstoffes aus Acenaphthenchinon und Malonitril, worüber noch getrennt berichtet werden wird. Die nahen Beziehungen zu Phenanthrenchinon, auf die schon hingewiesen wurde⁹, sprechen dafür. Während substituierte Phenanthrenchinone, wie 3-Brom-, 2-Nitro-, 5-Nitro-, 3-Acetyl- und 3-Benzoylphenanthrenchinon, sowie 1,2-Chrysenchinon mit Malonitril ebenfalls stark gefärbte Produkte ergeben, ist jedoch in diesen Fällen die Isolierung einheitlicher Präparate nicht möglich gewesen.

Experimenteller Teil

1. 12,13-Dicyano-9H-dibenzo[e, g]pyrido[2,3-b]indol (6)

2 g Phenanthrenchinon und 6 g Malonsäuredinitril werden in 100 ml Äthanol (96proz.) 30 Min. unter Rückfluß erhitzt (HCN-Entwicklung!). Aus dem sich rot färbenden Reaktionsgemisch scheidet sich die Mono-ylidenverbindung **1** ab, worauf jedoch sofort die Farbstoffbildung unter Dunkel-färbung einsetzt. Nach dem Abkühlen wird abfiltriert und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 2,1 g. Nahezu schwarz gefärbte Balken, Schmp. über 540°.

Zur ersten Reinigung wird aus viel *DMF*, *DMSO* oder Nitrobenzol umkristallisiert. Die Säulenchromatographie wird auf Al_2O_3 (Woelm, Aktivitätsstufe I) mit wasserfr. *DMF* durchgeführt. Es bilden sich 7 Zonen aus. Die im UV blauweiß fluoreszierende Schicht, welche sich unmittelbar in Startnähe befindet, wird isoliert und mit Eisessig—Wasser (1 : 1) eluiert. Die Sublimation dieser Fraktion erfolgt bei $5 \cdot 10^{-1}$ Torr und 250—300° (Badtemperatur). Die Einheitlichkeit der erhaltenen Produkte bzw. Fraktionen kann papierchromatographisch festgestellt werden, wobei acetyliertes Papier (Schleicher & Schüll 2043 b ac.) und ein Gemisch von Methanol—Chlorbenzol—Wasser 8 : 3 : 1¹⁴ geeignet ist.

$\text{C}_{21}\text{H}_{10}\text{N}_4$ (318). Ber. C 79,23, H 3,17, N 17,60.
Gef. C 79,30, H 2,91, N 17,77.
(schwer verbrennbar)

Dampfdruckosmometrische *MG*-Bestimmung in *DMF*: 308, 296.

2. Oxydativer Abbau von **6**

0,5 g **6** schlämmt man in 25 ml Eisessig auf, versetzt mit 5 g CrO_3 in 25 ml Eisessig und erhitzt bis zum beginnenden Sieden (HCN-Entwicklung). Nach Eingießen in Wasser erhält man 0,1 g Phenanthrenchinon, das durch Schmp. und IR-Spektrum identifiziert wird.

¹⁴ A. Zinke, E. Zeschko und R. Ott, Mh. Chem. **91**, 445 (1960).