

Synthesen mit Nitrilen, 20. Mitt.:

Untersuchungen über den Farbstoff aus Acenaphthenchinon und Malonitril

Von

H. Junek, Brigitte Hornischer und H. Sterk

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz

(Eingegangen am 5. Juli 1968)

Malonitril und Acenaphthenchinon reagieren bei Anwesenheit von Basen zum blau gefärbten 6b-Hydroxy-8-imino-7,8-dihydro-6b*H*-cyclopenta[*a*]acenaphthylen-7,7,9-tricarbonsäurenitril (5). Kondensation mit Acenaphthenon führt zum 1-Dicyanomethylen-acenaphthen (7) bzw. zum 8-Amino-acenaphtho[2,1—*j*]fluoranthren-7-carbonsäurenitril (9).

The reaction of malononitrile and acenaphthenequinone in the presence of bases yields a blue compound, 6b-hydroxy-8-imino-7,8-dihydro-6b*H*-cyclopenta[*a*]acenaphthylene-7,7,9-tricarbonitrile (5). Condensation with acenaphthenone gives 1-dicyanomethyleneacenaphthene (7) and 8-aminoacenaphtho[2,1—*j*]fluoranthene-7-carbonitrile (9), resp.

Für den papierchromatographischen Nachweis von Phenanthrenchinon und seinen Substitutionsprodukten sowie Chrysenchinon ist die Bildung von blauen bis violetten Farbstoffen durch Besprühen mit Malonitrillösung eine brauchbare Methode¹, während Acenaphthenchinon auf diese Weise nicht angezeigt wird. In einer vergleichenden Untersuchung ist das Verhalten von Nitrilen der Malonsäure gegenüber diesen Chinonen bereits untersucht worden². Dem Phenanthrenchinonfarbstoff kommt, wie Junek, Hamböck und Sterk³ zeigen konnten, die Struktur des 9*H*-Dibenzo[*e,g*]pyrido[2,3—*b*]indol-12,13-dicarbonsäurenitrils zu.

¹ H. Junek und H. Hamböck, Mikrochim. Acta [Wien] 1966, 222.

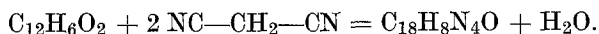
² H. Junek, H. Hamböck und Brigitte Hornischer, Mh. Chem. 98, 315 (1967).

³ H. Junek, H. Hamböck und H. Sterk, Mh. Chem. 99, 1028 (1968).

Auch Acenaphthenchinon ist imstande, mit Malonitril einen blauen Farbstoff zu liefern, jedoch gelingt dies erst bei längerem Erhitzen in basischem Milieu. Dies erklärt das Versagen des mikrochemischen Nachweises, da ja Phenanthrenchinon bereits ohne Basenzusatz sehr leicht mit Malonitril reagiert.

Der in metallisch-glänzenden Kristallen anfallende Acenaphthenchinonfarbstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Eine Prüfung der Eigenschaften durch die J. R. Geigy A. G., Basel, hat ergeben, daß es sich nicht um ein Pigment handelt und daß die Brillanz des Blautones gering ist.

Auf Grund der Elementaranalyse kommt dem Produkt die Zusammensetzung $C_{18}H_8N_4O$ zu, womit eine strukturelle Analogie mit dem Phenanthrenchinonfarbstoff auszuschließen ist. Die Bruttogleichung der Reaktion läßt annehmen, daß durch Kondensation von 1 Mol Acenaphthenchinon mit 2 Mol Malonitril 1 Mol Wasser abgespalten wird:

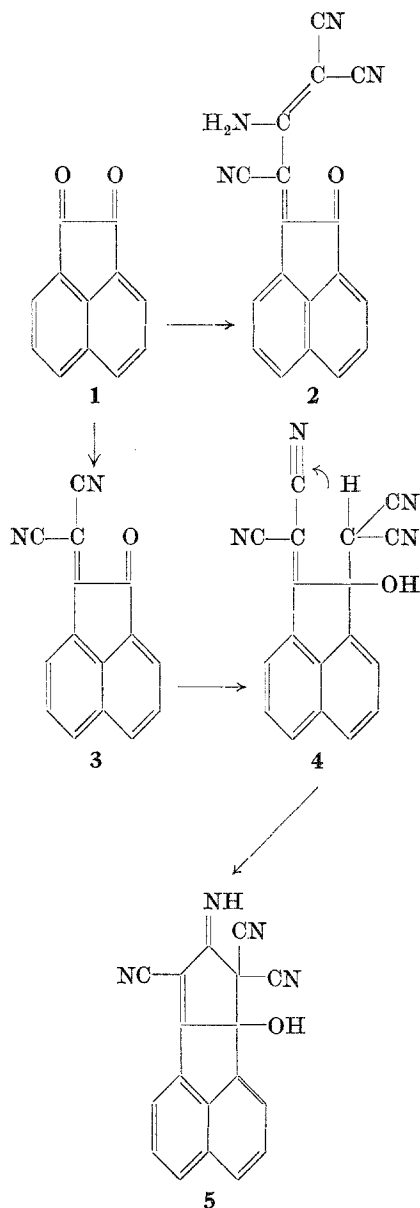


Daraus könnte zunächst geschlossen werden, daß eine Dimerisierung des Malonitrils stattgefunden hat und das so gebildete Tricyanaminopropen mit der einen Carbonylgruppe des Acenaphthenchinons in Reaktion getreten ist. Dies ist jedoch nicht der Fall, da sich das erwähnte Dimere mit 1 zum erwarteten Tricyanaminopropenyl-acenaphthenon (2) umsetzt², welches ockerfarben und mit dem Farbstoff in keiner Weise identisch ist. Wie beim Phenanthrenchinon stellt aber auch beim Acenaphthenchinon die Monoylidverbindung des Malonitrils eine faßbare Zwischenstufe bei der Bildung des Farbstoffes dar. Es ist dies das bereits beschriebene 1-Dicyanmethylen-2-acenaphthenon (3)². Der Angriff des zweiten Mols Malonitril kann nun, da die Bildung von 2 auszuschließen ist, nur am verbleibenden Carbonyl des Chinons erfolgen. Da das IR-Spektrum (s. unten) das Vorliegen einer Alkoholfunktion anzeigt und eine Carbonylschwingung fehlt, kann angenommen werden, daß das Nitril im Sinne einer *Knoevenagel*-Addition zu 4 gebunden wird. Dies entspricht auch dem Verhalten des Cyanacetamids gegenüber 1². Durch das H-Atom der ursprünglichen Methylengruppe ist nun ein Ringschluß mit der sterisch günstig gelegenen Nitrilgruppe möglich, so daß der fraglichen Verbindung die Struktur des 6b-Hydroxy-8-imino-7,8-dihydro-6bH-cyclopenta[*a*]acenaphthylen-7,7,9-tricarbonsäurenitrils (5) zukommt.

Cyclisierungen zu Cyclopenta[*a*]acenaphthylenderivaten sind bereits beschrieben worden^{4, 5}. Die spektroskopischen Daten von 5 stimmen mit der

⁴ A. Sircar und S. Sen, J. Indian chem. Soc. **8**, 605 (1931).

⁵ S. H. Tucker, J. chem. Soc. [London] **1958**, 1462.



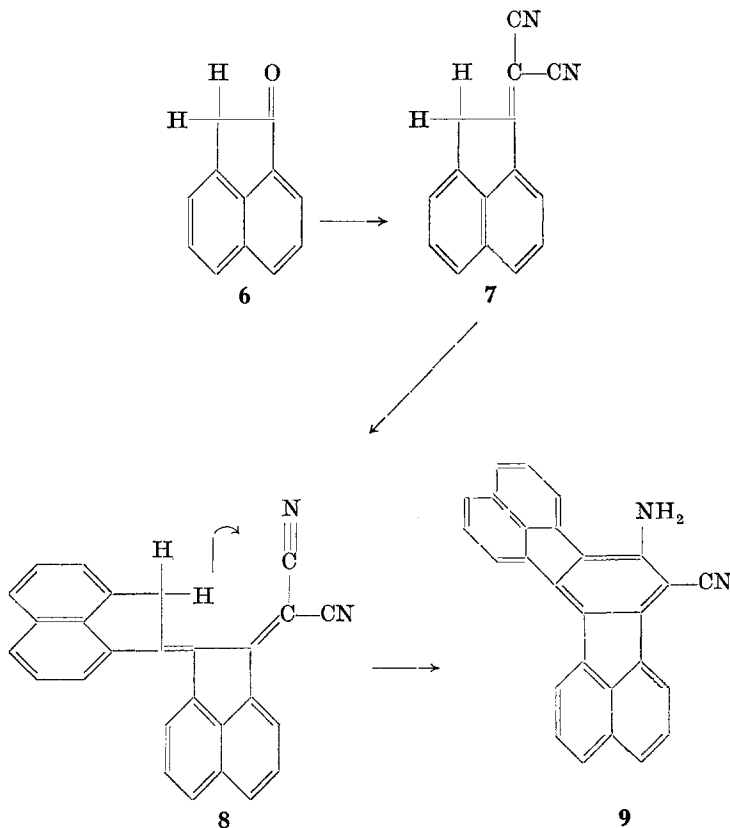
angegebenen Struktur überein. So weist das IR-Spektrum (in KBr) bei 3140, 2950 und 2806 K OH- bzw. NH-Banden auf, die aufgesplante Nitrilabsorption (2210 und 2200 K) deutet auf verschieden gebundene Nitrilgruppen. Die Aromatenbanden und die dazu in Konjugation stehende C=C-Schwingung liegen bei 1610, 1600, 1590 und 1580 K, sowie eine weitere Iminoabsorption bei 1530 K. Im UV-Spektrum liegt das Maximum bei 672 nm ($\log \epsilon$ 4,75). Der

parent peak im Massenspektrum ist bei 294 m/e . Damit wird die angenommene Molekülgröße bestätigt. Die Zusammensetzung von $C_{18}H_8N_4O$ verlangt einen Wert von 296, doch ist nach *Budzikiewicz et al.*⁶ sowie *Friedel et al.*⁷ bekannt, daß bei Anwesenheit von Hydroxylgruppen ein scheinbarer parent peak von $P-2$ auftreten kann. Die Fragmentierung von **5** ist sehr gering, wie Tab. 1 zeigt.

Tabelle 1. Fragmentierung von **5**

m/e	70	77	123	239	294
%	97,5	100	59,5	12	69

Die Unbeständigkeit von **5** gegenüber alkalischer bzw. saurer Hydrolyse wird durch die angegebene Struktur leicht erklärlich. Durch wäßrige Alkalien wird NH_3 abgespalten und nach dem Ansäuern der Reaktionslösung wird HCN frei. Ein einheitliches Abbauprodukt kann jedoch nicht isoliert werden.



⁶ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, in: "Mass spectro-metry of Organic Compounds", S. 94; Holden-Day Inc. (1967).

⁷ R. A. Friedel, J. L. Schultz und A. G. Sharkey, *Analyt. Chem.* **28**, 926 (1956).

Mit Salzsäure bzw. wäßr. HBr erhält man ein rot gefärbtes Addukt, welches durch H_2O eine Rückspaltung zu **5** erfährt.

Auch Acenaphthenon (**6**) kann mit Malonitril durch Erhitzen in Äthanol kondensiert werden und ergibt das erwartete 1-Dicyanmethylen-acenaphthen (**7**). Arbeitet man dabei im basischen Medium, so bleibt die Reaktion nicht auf dieser Stufe stehen, sondern ein weiteres Mol Acenaphthenon greift unter Wasserabspaltung ein (**8**), wodurch nun eine Cyclisierung zwischen einer Nitrilgruppe und der Methylengruppe des Acenaphthenrestes möglich ist, welche zum dunkelgelben 8-Amino-acenaphtho[2,1-*j*]fluoranthen-7-carbonsäurenitril (**9**) führt.

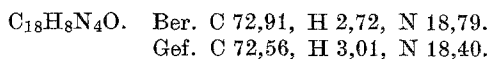
Dieser Ringschluß findet eine Analogie im Verhalten des 1-Dicyanmethylen-2-acenaphthenon gegenüber Hydrazin², wobei ebenfalls eine Nitrilgruppe mit dem H-Atom des dort vorliegenden Hydrazinrestes eine Cyclisierung durchführt und in diesem Fall ein Acenaphthopyridazin entsteht. Die Struktur von **9** wird durch das IR-Spektrum bestätigt, welches die Aminogruppe klar erkennen läßt (3320 K), das Nitril absorbiert bei 2200 K und bei 1630 K findet sich die NH_2 -bend. Schwingung.

Experimenteller Teil

1. 6*b*-Hydroxy-8-imino-7,8-dihydro-6*b*H-cyclopenta[*a*]acenaphthylen-7,7,9-tricarbonitril (**5**)

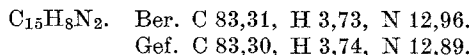
10 g Acenaphthenchinon, 10 g Malonitril und 7,5 ml Piperidin werden in 180 ml Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das dunkel gefärbte Reaktionsgemisch wird abgesaugt, mit viel Äthanol gewaschen und aus Nitrobenzol umkristallisiert. Ausb. 6,7 g (40% d. Th.). Metallisch-glänzende, blauschwarze Nadeln, Schmp. 256—259°.

An Stelle von Piperidin ist auch K_2CO_3 oder Dimethylformamid als Kondensationsmittel geeignet, ebenso kann **3** mit Malonitril umgesetzt werden.



2. 1-Dicyanmethylen-acenaphthen (**7**)

Aus 0,2 g Acenaphthenon (**6**) und 0,2 g Malonitril sowie 2 ml Äthanol entstehen nach 2stdg. Erhitzen hellgelbe Nadeln; Ausb. 0,1 g. Aus Eisessig Schmp. 235°.



3. 8-Amino-acenaphtho[2,1-*j*]fluoranthen-7-carbonitril (**9**)

0,2 g Acenaphthenon **6** werden in 4 ml Äthanol aufgeschlämmt und mit 0,4 g Malonitril unter Zusatz von 0,2 ml Piperidin 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Ausb. 0,1 g, dunkelgelbe Balken; aus Dioxan Schmp. 304°.

