

Farbstoffe durch Amin—HCN-Austauschreaktion am 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion, I.

Synthesen mit Nitrilen, 32. Mitt.

Von

H. Junek*, H. Aigner und H. Fischer-Colbric

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 1. Juli 1971)

Syntheses with Nitriles, XXXII: Dyes Obtained from 2-Dicyanomethylene-1,3-indandione by Amine-HCN-Exchange, I.

2-Dicyanomethylene-1,3-indandione reacts with aromatic amines and subst. hydrazines, resp., while HCN is eliminated. The anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)acetonitriles obtained are orange to dark-red products with properties of dyes.

2-Dicyanomethylen-1,3-indandion setzt sich mit arom. Aminen sowie mit subst. Hydrazinen unter Austausch von HCN um. Die erhaltenen Anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)acetonitrile **2 a—g** sind intensiv gelb-orange bis dunkelrot und besitzen potentielle Farbstoffeigenschaften.

Die Umsetzung von 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion (**1**) mit Diäthylamin im Sinne einer Amin—HCN-Austauschreaktion führt zum Diäthylamino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)acetonitril¹. In gleicher Weise sind nun aromatische Amine eingesetzt worden, wobei die in sehr guter Ausbeute anfallenden Produkte sich durch eine auffallend intensive Farbigkeit auszeichnen.

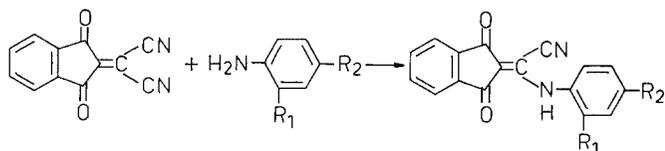
Einen Überblick über die mit Anilin und seinen Derivaten in durchwegs guten Ausbeuten erhaltenen Anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)acetonitrile **2 a—i** gibt das Formelschema auf S. 640.

Als Dispersionsfarbstoffe auf Polyester eingesetzt, ergeben sich gelbe bis rotstichige Ausfärbungen mit z. T. guten bis sehr guten Lichtechtheiten sowie gutem Ziehvermögen und Sublimationsechtheiten**.

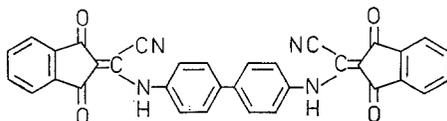
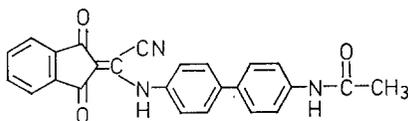
* Herrn Prof. E. Ziegler, Graz, zum 60 Geburtstag gewidmet.

** Die Qualitäten der genannten Farbstoffe entsprechen in ihrer Gesamtheit jedoch nicht allen heutigen technischen Anforderungen. Der Ciba-Geigy AG, Basel, sei an dieser Stelle für die Durchführung der Prüfungen gedankt.

Benzidin reagiert mit **1** unter Einbezug beider Aminogruppen zum symm. substituierten Produkt **3 a**, N-Monoacetylbenzidin liefert dementsprechend **3 b**.

12a: R₁=H, R₂=Hb: R₁=H, R₂=Clc: R₁=H, R₂=Brd: R₁=H, R₂=OCH₃e: R₁=CH₃, R₂=CH₃f: R₁=OH, R₂=Hg: R₁=H, R₂=-N=N-C₆H₅h: R₁=H, R₂=-N=N-C₆H₄-N(CH₃)₂i: (6-Aminochrysenyl)

Alle angeführten Aniline setzen sich mit **1** außerordentlich leicht durch kurzes Erhitzen in protischen oder aprotischen Lösungsmitteln um. In keinem Falle wird das Eintreten einer Carbonylreaktion, d. h. Kondensation der Aminogruppe mit der Sauerstofffunktion von **1**, beobachtet. Dies ist bemerkenswert, da 1,3-Dioxindan mit Anilin und seinen Substitutionsprodukten unter ähnlichen Reaktionsbedingungen sowohl zum Indandion-monoanil als auch zum Dianil reagiert^{2, 3}.

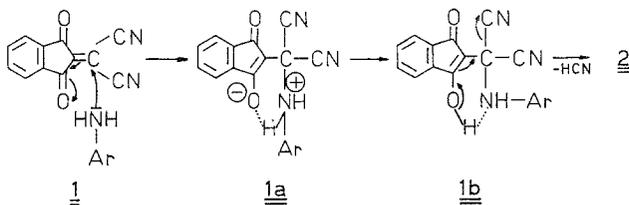
3a3b

Die Ursache für die stark herabgesetzte Carbonyllaktivität in **1** muß auf den spezifischen Einfluß der Dicyanmethylengruppierung zurückgeführt werden. Von *Sterk* und *Junek*⁴ wurden in diesem Zusammenhang die MO-Diagramme einer Reihe von Dicyanmethyl- α -carbonylverbindungen errechnet. Die innerhalb der untersuchten Verbindungsreihe erhaltenen Werte zeigen eine sehr gute Übereinstimmung und ergeben für den speziellen Fall von **1**, daß die Bindungsordnung der Nitrilgruppe 2,8151, diejenige der

äthylenischen Doppelbindung nur 1,3124 beträgt und sich dementsprechend auch der Wert der Carbonylgruppe auf 1,6851 verringert hat. Eine ähnliche Erscheinung drückt sich auch in der Ladungsdichte aus.

Der am Beispiel des Diäthylamins aufgeklärte Reaktionsmechanismus der Amin—HCN-Austauschreaktion¹ kann analog auch für die Umsetzung von **1** mit aromatischen Aminen angenommen werden. Demnach erfolgt ein nukleophiler Angriff an der polaren C=C-Doppelbindung im Sinne eines Zweistufenmechanismus. Durch Addition der Base entsteht ein Anbadon **1 a**, welches im Falle des Diäthylamins durch NMR-Spektroskopie bei tiefen Temperaturen direkt nachzuweisen ist.

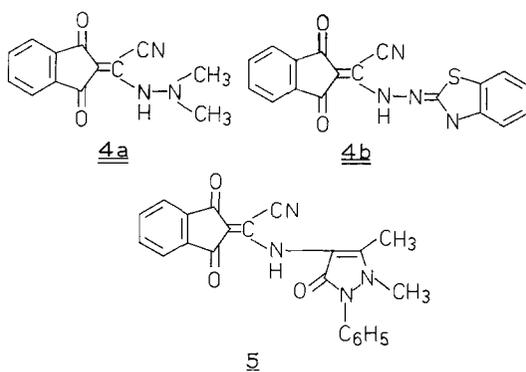
Sowohl der HMO-Formalismus als auch die Anwendung der ω -Methode zeigen⁴, daß der Ablauf des Aminangriffs über das Anbadon **1 a** bzw. die Zwischenstufe **1 b** energetisch wesentlich günstiger liegt als die Carbonylreaktion. Beide werden mit deutlich geringerem Energieverlust erreicht, und das Endprodukt **2** weist eine höhere Delokalisierungsenergie auf als die Indandionanile.



Hydrazin bzw. Phenylhydrazin geben mit **1** ebenfalls unter starker HCN-Entwicklung Umsetzung, es gelingt jedoch nicht, kristalline Reaktionsprodukte zu isolieren. Dagegen eignen sich asymm. disubstituierte Hydrazine sehr gut für eine solche Amin—HCN-Austauschreaktion. So wird mit asymm. N,N-Dimethylhydrazin das 2-N',N'-Dimethylhydrazino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (**4 a**) und mit 3-Methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazolon-hydrazon das heterocyclisch substit. Indandionderivat **4 b*** erhalten, welch letzteres orange Ausfärbungen mit ungenügendem Ziehvermögen ergibt.

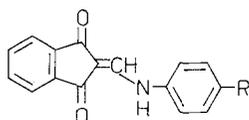
Als Beispiel für die Variationsbreite der Amin—HCN-Austauschreaktion am Dicyanmethylenindandion **1** sei noch die Umsetzung mit 4-Aminoantipyrin angeführt. Sie ergibt das orange gefärbte Kondensationsprodukt **5**.

* Anmerk. b. d. Korrektur: Dem Formelbild **4 b** ist im Heterocyclus eine (N)-Methylgruppe hinzuzufügen.



In engem strukturellen Zusammenhang mit den Anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitrilen **2** stehen Enaminoketone, welche sich vom 2-Aminomethylen-1,3-indandion bzw. 2-Hydroxy-methylen-1,3-indandion ableiten. Bis-N-Alkyl- und Cyclo-alkyl-Derivate sind im Rahmen einer Untersuchung über die Rotationshemmung der C—N-Bindung von *Sterk, Junek* und *Remp*⁵ dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben worden. Die nahe verwandten, durch das Fehlen der Nitrilgruppe gekennzeichneten Analogen von **2** stellen die 1,3-Dioxo-2-anilinomethylenhydrindene **6 a—c** dar. Von ihnen ist **6 a** in der Literatur als unerwünschtes Nebenprodukt bei der Darstellung von Phenylazimino-naphthochinon⁶ beschrieben.

Eine generell anwendbare Darstellungsart bietet die von *Errera*⁷ beschriebene Überführung des 2-Hydroxymethylen-1,3-indandions in die Aminomethylenverbindung und deren Umsetzung mit Anilinen. Diese Methode läßt sich durch Kondensation der Hydroxymethylenverbindung des Indandions in äthanolischer Lösung mit Anilinen modifizieren. Auf diese Weise sind **6 a—c** dargestellt worden.



$\underline{6a}$: R=H

$\underline{6b}$: R=OCH₃

$\underline{6c}$: R=—N=N—C₆H₅

	Ausb. % d. Th.	Farbe
6 a	82	hellgelb
6 b	58	gelb
6 c	63	orange

Vergleicht man die Farbnuancen der Cyanmethylenverbindungen **2** mit denen der Anilinomethylene **6**, so ist die bedeutend stärkere Färbigkeit der cyan-substituierten Derivate auffällig. Desgleichen weist z. B.

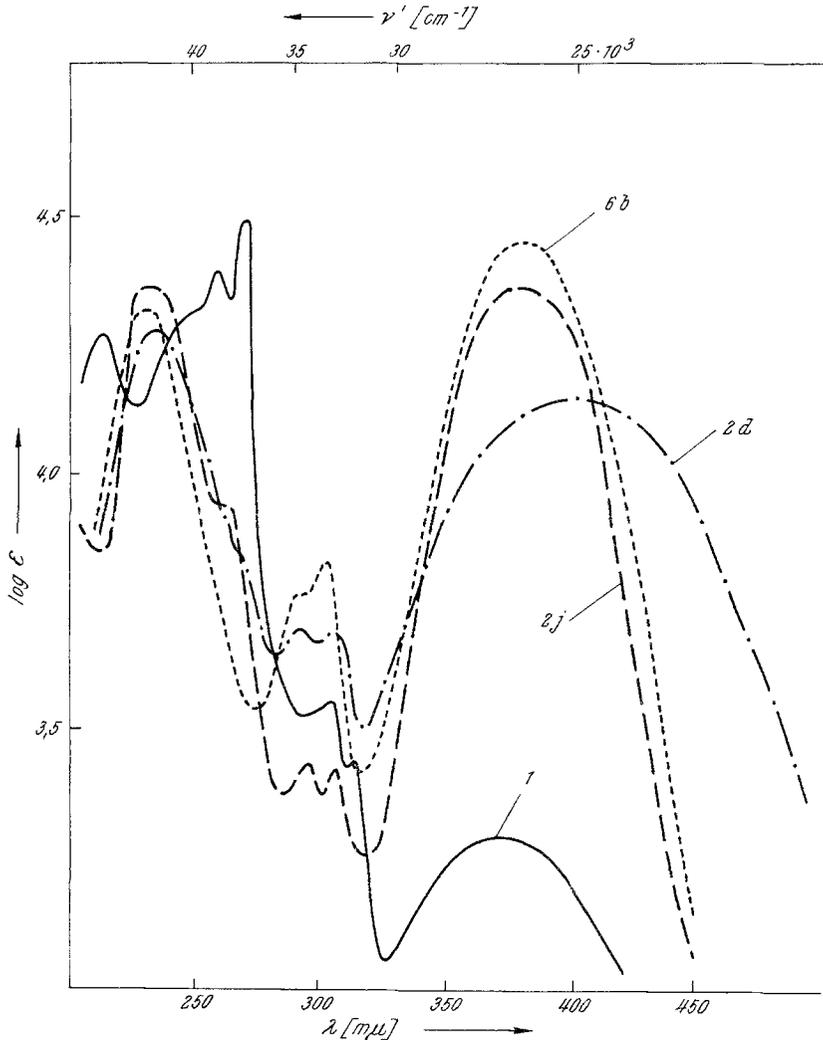


Abb. 1. Elektronenspektren von **1**, **2 d**, **2 j** und **6 b** (in CH_3OH)

6 c im Gegensatz zum Azoderivat **2 g** ein ungenügendes Ziehvermögen auf Polyesterfasern und eine sehr schlechte Lichtechtheit auf. Abb. 1 gibt eine Gegenüberstellung des Elektronenspektrums von **1** mit denen der Anisidinderivate **2 d** und **6 b** sowie dem Diäthylamino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)acetonitril (**2 j**), während in Abb. 2 die Azoderivate **2 g**, **2 h**

und **6 c** zusammengefaßt sind. In Tab. 1 sind die Absorptionsmaxima aller genannten Verbindungen und die entsprechenden molaren Extinktionskoeffizienten angeführt.

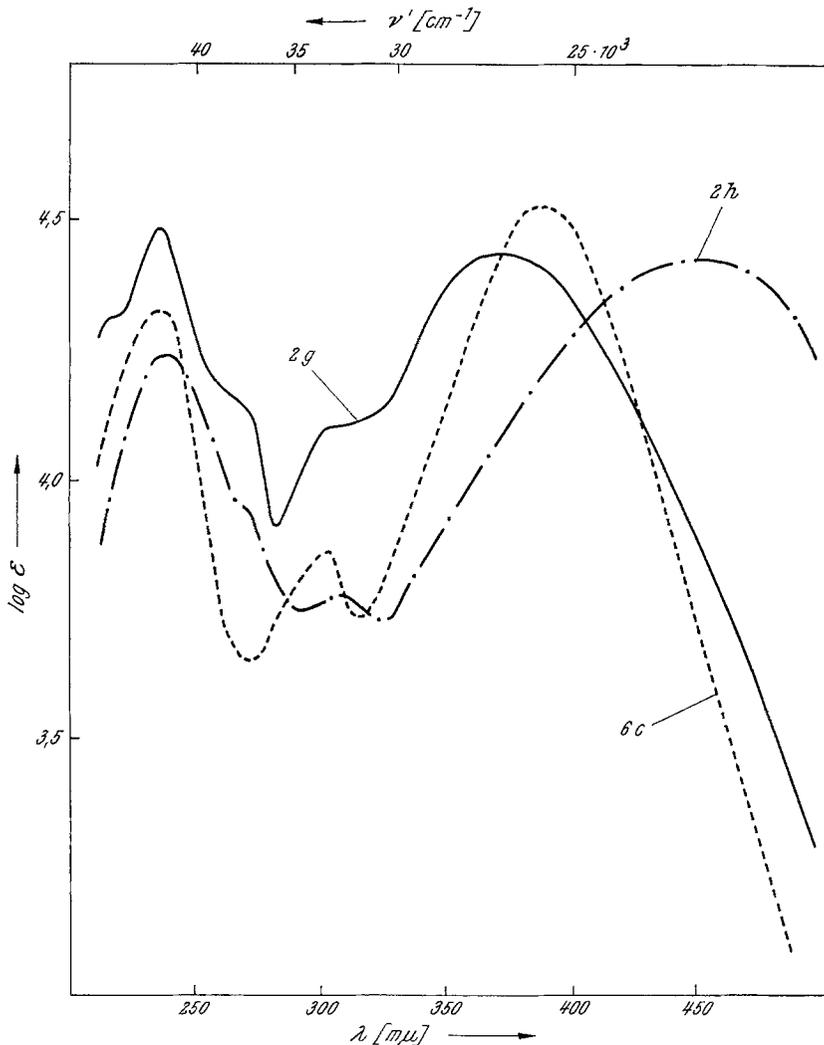


Abb. 2. Elektronenspektren von **2 g**, **2 h** und **6 c** (in CH_3OH)

Zieht man das farbtragende Stammsystem der Carbonylfarbstoffe⁸, insbesondere dasjenige der Indigofarbstoffe (A) als Vergleich mit der Grundstruktur der Verbindungen **2** heran, so ist in **B** ein ähnliches Aufbauprinzip vorhanden. Wird die Nitrilgruppe als heteroanaloges Carbonyl aufgefaßt, kann durch das Vorhandensein der NH -Gruppie-

rung im Sinne eines Elektronendonators ein sogenanntes „unsymmetrisches Indigoid“ postuliert werden.

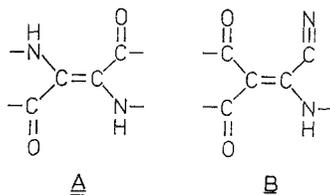


Tabelle 1. Hauptmaxima und mol. Extinktionskoeffizienten von **1**, **2 d**, **g**, **h**, **i**, **j** und **6 b**, **c** (in CH₃OH)

	λ_{\max} , nm	ϵ		λ_{\max} , nm	ϵ
1	270	31 200	2i	210	147 000
	375	2 000		360	23 400
2 d	235	16 900	2j	235	22 800
	395	14 200		380	22 800
2 g	235	30 000	6 b	232	21 200
	372	27 700		375	28 100
2 h	235	17 450	6 c	235	21 700
	450	27 620		385	33 700

Aus den in Abb. 1 wiedergegebenen Elektronenspektren ist ersichtlich, daß bereits beim Dicyanmethylenindandion (**1**) im langwelligen Bereich (375 nm) eine Bande vorhanden ist, welche beim Ersatz einer CN-Gruppe durch den Diäthylaminrest in **2 j** praktisch kaum bathochrom verschoben wird (380 nm). Dagegen macht sich ein äußerst starker hyperchromer Effekt bemerkbar. Dies weist darauf hin, daß durch die Einführung desamins nicht so sehr eine Elektronendonatorwirkung für das System in Erscheinung tritt, sondern vielmehr die Symmetrie in **1** im Vergleich mit **2 j** eine durchgreifende Änderung erfährt. Die vergleichsweise starke Absorption im langwelligen Bereich von **2 j** (tert. Aminogruppe) gegenüber den anderen Derivaten, welche sek. Amine sind, zeigt auch, daß ein Einfluß einer H-Brücke zwischen sek. Amin und Carbonyl keinen wesentlichen Einfluß auf das Gesamtsystem ausübt. Ähnliches gilt auch für die beiden Anisinderivate **2 d** und **6 b**. Der ϵ -Wert in **2 d** — der nitrilgruppenhaltigen Verbindung — ist etwas geringer als der in **6 b**, es macht sich jedoch in **2 d** eine stärkere Absorption im Bereich von 380—500 nm bemerkbar; die dadurch entstehenden Mischfarben lassen die Verbindung dem Auge dunkler erscheinen. Auch die beiden korrespondierenden Azokörper **2 g** und **6 c** (Abb. 2) liefern ein solches Erscheinungsbild, eine deutliche Bathochromie ist erst in **2 h** gegeben.

Für die Farbigkeit der Verbindungen **2 a—j** können also zwei Effekte — die Änderung der Symmetrie gegenüber dem Dicyanmethylen-

indandion und zusätzlich der Aufbau eines „unsymmetrischen Indigoids“ — verantwortlich gemacht werden.

Experimenteller Teil

1. *Anilino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (2 a)*

0,6 g Dicyanmethylenindandion (**1**) werden in 20 ml Äthanol suspendiert und unter Rühren 1,6 ml Anilin zugegeben. Man erhitzt 5 Min. auf 50° und saugt den erhaltenen Niederschlag nach dem Erkalten ab (Ausb. 0,7 g = 88% d. Th.). Orangegelbe Prismen aus Benzol, Schmp. 214—215°.

$C_{17}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 74,44, H 3,67, N 10,21.
Gef. C 74,48, H 3,44, N 10,06.

IR (in KBr): 3200 K, NH; 1700 K, CO; 1650 K, C=C; 1600, 1580, 1490 K, Aromat.

2. *p-Chlor-anilino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (2 b)*

0,3 g **1**, 0,4 g p-Chloranilin, 20 ml Benzol, 5 Min. Erhitzen zum Sieden, Ausb. 0,3 g = 67% d. Th. Gelbrote Plättchen aus Benzol, Schmp. 214°.

$C_{17}H_9N_2O_2Cl$. Ber. C 66,14, H 2,93, N 9,08, Cl 11,49.
Gef. C 66,60, H 3,04, N 8,94, Cl 11,88.

3. *p-Brom-anilino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (2 c)*

Ansatz und Aufarbeitung wie unter 2. angegeben, Ausb. 0,4 g (70%). Orangerote Plättchen aus Butanol, Schmp. 212°.

$C_{17}H_9N_2O_2Br$. Ber. C 57,81, H 2,57, N 7,93, Br 22,63.
Gef. C 57,68, H 2,42, N 7,80, Br 22,88.

4. *p-Methoxy-anilino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (2 d)*

0,3 g **1**, 0,4 g p-Anisidin, 20 ml Benzol, 15 Min. zum Sieden erhitzen. Gelbe Plättchen (0,5 g = 68%) aus Benzol, Schmp. 202°.

$C_{18}H_{12}N_2O_3$. Ber. C 71,05, H 3,97, N 9,20.
Gef. C 71,48, H 4,38, N 9,15.

IR (in KBr): 3400 K, NH; 3000—2820 K, C—H; 2220 K, CN; 1700 K, CO.

5. *2',4'-Dimethylanilino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (2 e)*

0,8 g **1**, 1,6 g 2,4-Dimethylanilin, 15 ml Äthanol, 20 Min. zum Sieden erhitzen, Ausb. 1 g = 55%. Gelbe Nadeln aus Butanol, Schmp. 190°.

$C_{19}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 75,48, H 4,67, N 9,27.
Gef. C 75,50, H 4,46, N 9,22.

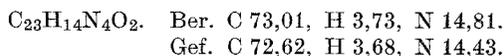
6. *2'-Hydroxy-anilino-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (2 f)*

2,4 g **1** und 1,2 g o-Aminophenol werden in 40 ml DMF 1 Stde. bei Zimmertemp. gerührt, Ausb. 2,2 g = 63%. Gelbbraune Nadeln aus DMF, Schmp. 168°.

$C_{17}H_{10}N_2O_3$. Ber. C 70,34, H 3,47, N 9,65.
Gef. C 70,27, H 3,66, N 10,28.

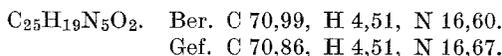
7. 4'-Phenylazo-anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril (2 g)

0,8 g **1** und 0,8 g p-Aminoazobenzol erhitzt man 30 Min. unter Rückfluß in 50 ml Eisessig zum Sieden. Aus der roten Lösung kristallisieren beim Abkühlen 0,5 g (= 64%) **2 g** aus. Rote Plättchen aus Butanol, Schmp. 220°.



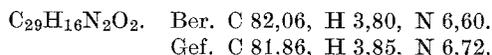
8. 4'-p-Dimethylaminophenylazo-anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril (2 h)

2 g **1** in 100 ml DMF werden unter Rühren mit 2,4 g p-Dimethylamino-p'-aminoazobenzol versetzt. Es entsteht eine dunkelrote Lösung, die bis zum beginnenden Sieden erhitzt wird. Nach dem Erkalten erhält man 2,4 g (= 64%) **2 h**. Dunkelrote Balken aus DMF, Schmp. 220°.



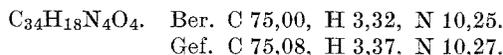
9. (6-Chrysenylamino)-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril (2 i)

1 g **1** wird in 70 ml Eisessig gelöst und mit 1,2 g 6-Aminochrysen versetzt, 5 Min. auf 100°, Ausb. 1,6 g (= 67%). Ziegelrote Nadeln aus Chlorbenzol, Schmp. 284°.



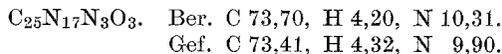
10. 4,4'-Bis[cyan-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-methyl-amino]-diphenyl (3 a)

0,8 g **1**, 0,8 g Benzidin, 40 ml DMF, 30 Min. Rühren bei Zimmertemp., Ausb. 1,6 g. Rotbraune Nadeln aus DMF, Schmp. 315°.



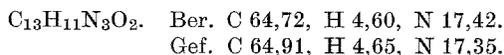
11. 4'-p-Acetylaminophenyl-anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril (3 b)

0,8 g **1**, 0,8 g Monoacetylbenzidin, 40 ml DMF, 20 Min. Rühren bei Zimmertemp., Ausb. 1 g. Rote Nadeln aus Nitrobenzol, Schmp. 282°.



12. N',N'-Dimethylhydrazino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril (4 a)

0,6 g **1** werden in 25 ml Äthanol aufgeschlämmt und tropfenweise unter Rühren mit 1,5 ml asymm. Dimethylhydrazin versetzt. Danach wird bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Der so erhaltene Niederschlag (0,2 g) wird aus Äthanol umkristallisiert. Gelbe Balken, Schmp. 203°.



13. (1,3-Dioxo-2-indanyliden)-[(3-methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazoliden)-hydrazino]acetonitril (4 b)

1,2 g **1** und 1,3 g 3-Methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazolon-hydrazon werden in 60 ml *DMF* 10 Min. zum Sieden erhitzt. Dinkelrote Plättchen (Ausb. 2 g = 91% d. Th.) aus *DMF*, Schmp. 276°.

$C_{19}H_{12}N_4O_2S$. Ber. C 63,32, H 3,36, N 15,55, S 8,89.

Gef. C 63,14, H 3,42, N 15,51, S 8,62.

IR (in KBr): 3400 K, NH; 2210 K, CN; 1680 K, CO.

14. [(2,3-Dimethyl-5-oxo-1-phenyl-3-pyrazolin-4-yl)-amino]-(1,3-dioxo-2-indanyliden)-acetonitril (5)

0,5 g **1**, 0,5 g 4-Aminoantipyrin, 30 ml Chlorbenzol, 5 Min. Siedetemp., Ausb. 0,57 g, Orangefarbene Spieße aus Äthanol, Schmp. 258°.

$C_{22}H_{16}N_4O_3$. Ber. C 68,74, H 4,19, N 14,57.

Gef. C 69,01, H 4,21, N 14,56.

15. 2-(p-Methoxyanilino-methylen)-1,3-indandion (6 b)

0,85 g 2-Hydroxymethylenindandion und 0,7 g p-Anisidin erhitzt man in 10 ml Äthanol 1 Stde. zum Sieden. Es werden 0,8 g Niederschlag erhalten, der aus Benzol gelbe Nadeln, Schmp. 201°, ergibt.

$C_{17}H_{13}NO_3$. Ber. C 73,11, H 4,69, N 5,02.

Gef. C 73,20, H 4,72, N 5,10.

16. 2-(p-Phenylazo-anilino-methylen)-1,3-indandion (6 c)

1,7 g 2-Hydroxymethylenindandion, 2 g p-Aminoazobenzol, 160 ml Butanol, 70 Min. auf Siedetemp. Ausb. 2,2 g = 63% d. Th. Orangerote Nadeln aus Eisessig oder Toluol, Schmp. 278°.

$C_{22}H_{15}N_3O_2$. Ber. C 74,77, H 4,28, N 11,89.

Gef. C 74,86, H 4,30, N 12,07.

Literatur

- ¹ H. Aigner, H. Junek und H. Sterk, Mh. Chem. **101**, 1145 (1970).
- ² W. Wislicenus und H. Pfannenstiel, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 185 (1917).
- ³ M. Regitz und H. Schwall, Ann. Chem. **728**, 101 (1969).
- ⁴ H. Sterk und H. Junek, Tetrahedron **26**, 5361 (1970).
- ⁵ H. Sterk, H. Junek und W. Remp, Z. Naturforsch. **25 b**, 480 (1970).
- ⁶ L. Wolff, Ann. Chem. **399**, 281 (1913).
- ⁷ N. Errera, Gazz. chim. ital. **31**, I, 417 (1903).
- ⁸ P. Rys und H. Zollinger, Leitfaden der Farbstoffchemie, S. 129. Weinheim: Verlag Chemie. 1970.