

## Die Reaktionen von 2-Indanon mit Malodinitril bzw. Cyanessigester und Tetracyanäthylen

Synthesen mit Nitrilen, 40. Mitt.

Von

O. S. Wolfbeis, G. Zacharias und H. Junek\*

Aus dem Institut für Organische Chemie,  
Abteilung für Organische Chemie I, Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 17. März 1975)

*Syntheses with Nitriles, XL: The Reaction of 2-Indanone  
with Malononitrile, Ethyl Cyanoacetate and Tetracyanoethylene,  
resp.*

Reaction of 2-indanone with malonitrile and ethyl cyanoacetate provides a simple way of preparing substituted indeno[1,2-*a*]fluorenes. Tetracyanoethylene does not yield the desired 1-dicyano-methylene-2-indanone but gives a bis-product (5), which with phenylhydrazine, yields 2,3-dihydro-5*H*-indeno-[2,1-*c*]pyridazine (6). In the presence of aromatic amines, 2-indanone reacts with triethyl orthoformate to give 1-anilinomethylene-2-indanones.

In Fortsetzung der Arbeiten über das 1,3-Indandion und das 1-Indanon<sup>1, 2</sup> ist nun auch das 2-Indanon in die Untersuchungen einbezogen worden.

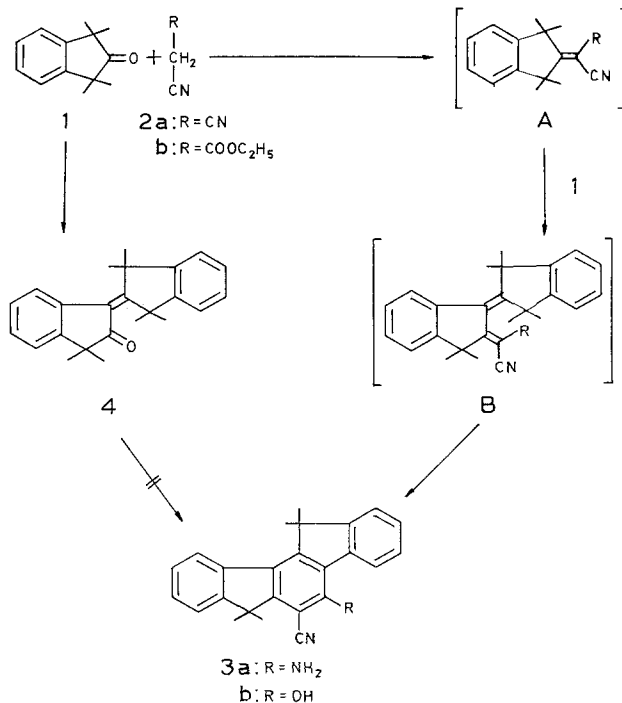
Bei der versuchten Darstellung eines 2-Dicyanmethylenindans durch Erhitzen von 2-Indanon (1) mit der gleichmolaren Menge Malonitril in Benzol/Eisessig unter Zusatz von Piperidinacetat erhält man ein überraschend hochschmelzendes Produkt 3 a, das 5-Amino-indeno-[1,2-*a*]fluoren-6-carbonitril. Dessen unsubstituierter Stammkohlenwasserstoff ist in einer vielstufigen Synthese bereits beschrieben worden<sup>3</sup>.

Bei dieser Umsetzung muß angenommen werden, daß zuerst das *Knoevenagel*produkt A entsteht und sekundär ein weiteres Mol 2-Indanon mit der noch freien CH<sub>2</sub>-Gruppe in Reaktion tritt. Dies geht daraus hervor, daß das Bisindanon 4 unter den gegebenen Bedingungen weder

---

\* Herrn Prof. Dr. K. Kratzl, Universität Wien, zum 60. Geburtstag gewidmet.

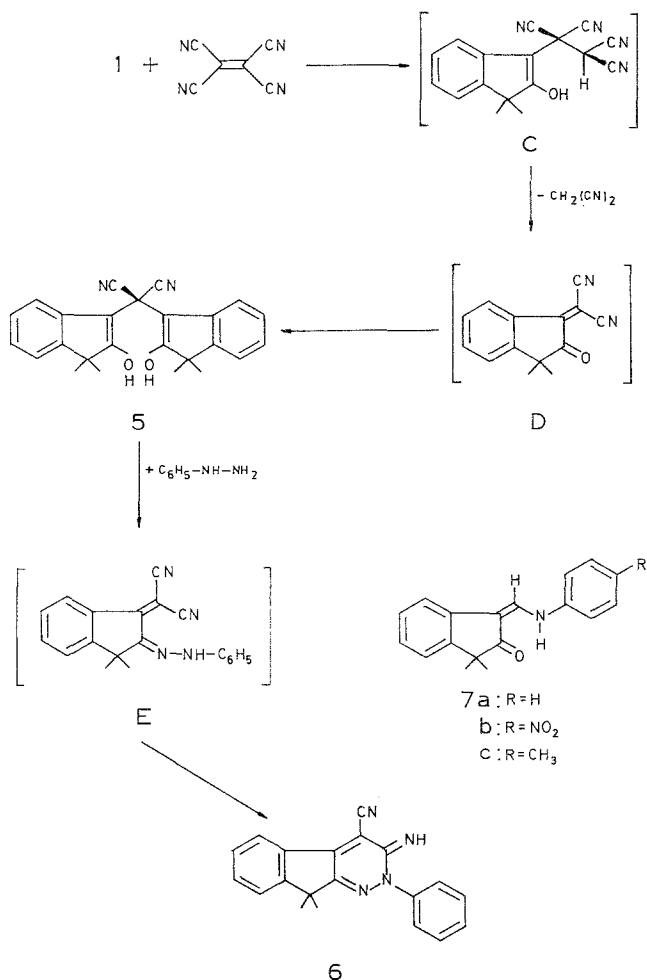
mit Malonitril noch mit Cyanessigester reagiert. Im letzten Schritt wird anschließend unter C—C-Bindungsknüpfung aus **B** der mittlere aromatische Ring gebildet. Ein solcher Ringschluß einer Dicyanmethylenverbindung mit einer benachbarten CH<sub>2</sub>-Gruppe (entsprechend dem Schritt **B** → **3 a**) ist im Falle des Dicyanmethylen-cyclohexyliden-cyclohexans bereits bekannt geworden<sup>4</sup>.



Cyanessigester reagiert unter denselben Bedingungen in guter Ausbeute zu **3 b**. Die Ringschlußreaktion von **B** zu **3 b** findet somit bevorzugt an der Äthoxycarbonyl- und nicht an der Nitrilgruppe statt. *Ingold* und *Thorpe*<sup>5</sup> beschreiben eine Umsetzung zwischen den beiden Komponenten in Äthanol, wobei sie als Produkt der schwierig zu reproduzierenden Reaktion, neben viel **4**, etwas **B** ( $R = \text{COOC}_2\text{H}_5$ ) erhalten. Die starke Lösungsmittelabhängigkeit der Umsetzung ist offensichtlich.

Tetracyanäthylens setzt sich bei 60° in Äthanol mit **1** zum Bis(2-hydroxy-3-indenyl)-malonsäuredinitril **5** um. Mit dieser Reaktion ist eine Parallele zu bereits früher<sup>6</sup> beschriebenen Umsetzungen des Tetracyanäthylens mit cyclischen aktiven Methylenen (Barbitursäuren und Pyrazolonen) gegeben.

Für die Strukturermittlung von **5** war vor allem das massenspektrometrische Verhalten maßgebend. Nur bei niedriger Verdampfungstemperatur beobachtet man als höchste Masse das Fragment  $m/e = 292$  ( $= M-32$ ), was dem Verlust der beiden benachbarten OH-Gruppen



entspricht. Bei höherer Temperatur erscheint als höchste Masse nur mehr der Molekülpeak des 1-Dicyanmethylen-2-indanon (**D**) ( $m/e = 194$ ) sowie ein zusätzlicher peak bei  $m/e = 132$  für das 2-Indanon.

Die leichte Zersetzlichkeit von **5** im Massenspektrometer ließ erwarten, daß diese Verbindung auch durch Sublimation in ähnlicher Weise zu zerlegen wäre. Bei  $75^\circ/12$  Torr scheidet sich nahezu quantita-

tiv 2-Indanon ab, und es verbleibt ein dunkler, uneinheitlicher Rückstand. Auch bei der Reaktion von **5** mit Phenylhydrazin muß primär ein Zerfall von **5** in **D** und **1** angenommen werden, wobei sich das entstehende Hydrazone **E** zum Indenopyridazin **6** cyclisiert. Charakteristisch für die cyclisierte Form ist der  $M^+ - 1$  Peak im Massenspektrum von **6**, welcher erfahrungsgemäß nur bei ringgeschlossenen Verbindungen dieses Typs beobachtet wird<sup>1</sup>.

Da sich Enaminoketone zu vielfältigen Umsetzungen mit Malonsäurenitril eignen, wurde auch versucht, diesen Verbindungstyp beim 2-Indanon zugänglich zu machen. N-substituierte 2-Aminomethylen-1-indanone werden hergestellt, indem man das durch Esterkondensation mit Ameisenester hergestellte Hydroxymethylen-1-indanon mit prim. oder sek. Aminen umsetzt<sup>2</sup>. Diese mit Natriumäthylat katalysierte Reaktion führt, auf das 2-Indanon angewandt, nicht zum gewünschten Produkt. Es entsteht hauptsächlich das „Anhydro-bis-indanon“ **4**. Dagegen erhält man die Enaminoketone **7 a—c** direkt durch Umsetzung von 2-Indanon mit Orthoameisensäure-triäthylester in Gegenwart gleichmolarer Mengen eines Anilins. Dreikomponentenkondensationen dieses Typs haben wir bereits in einigen Fällen beschrieben<sup>7, 8</sup>.

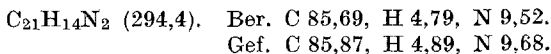
In diesem Falle liegen die Ausbeuten deutlich niedriger. Indanon muß dabei im Überschuß eingesetzt werden, um zu verhindern, daß auch die zweite  $\text{CH}_2$ -Gruppe angegriffen wird.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und auf einem Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt. Die IR-Spektren wurden auf einem Perkin-Elmer 421 Spektralphotometer, die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auf einem Varian A-60 (*TMS* als innerer Standard) und die Massenspektren auf einem AEI-MS 20 Gerät aufgenommen.

#### 5-Amino-indeno[1,2-a]fluoren-6-carbonitril (**3 a**)

2,0 g (15,1 mMol) 2-Indanon, 0,6 g (9,7 mMol) Malodinitril und 0,4 g Piperidinacetat werden 4 Stdn. in einer Mischung aus 2 ml Eisessig und 20 ml Benzol mit einer Wasserabscheidevorrichtung zum Rückfluß erhitzt. Dann wird auf etwa 10 ml eingengt und gekühlt. Nach einiger Zeit sind 1,2 g schwach gelbbrauner Kristalle ausgefallen, welche, aus Chlorbenzol kristallisiert, bei 271—275° schmelzen; Ausb. 54% d. Th.



IR (KBr): 3460, 3380, 2205, 1648, 1592 und 1447  $\text{cm}^{-1}$ .

$^1\text{H-NMR}$  (100 MHz) (*DMSO-d*<sub>6</sub>): 3,87 (2 H, s); 4,06 (2 H, s); 6,20 (2 H, br. s); 7,2—7,8 (6 H, mult.); 8,28 (1 H, d,  $J = 7$  Hz), 8,48 ppm (1 H, d,  $J = 7$  Hz).

MS [ $m/e$  (%): 294 (100), 293 (43), 277 (5), 264 (6), 239 (3), 147 (15), 156 (10).

*5-Hydroxy-indeno[2,1-a]fluoren-6-carbonitril (3 b)*

2,0 g (15,1 mMol) 2-Indanon, 0,9 g (8,0 mMol) Cyanessigsäureäthylester und 0,1 ml Piperidin werden, wie bei **1 a** beschrieben, umgesetzt. Gelbliche Krist., Schmp. 295—298°; Ausb. 1,1 g (50% d. Th.).

$C_{21}H_{13}NO$  (295,4). Ber. C 85,40, H 4,44, N 4,74.  
Gef. C 85,14, H 4,48, N 4,76.

IR(KBr): 3240, 2210, 1560 und 1435  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 3,72 (2 H, s); 3,91 (2 H, s); 7,0—8,3 (8 H, mult.); 10,4 ppm (1 H, breit).

MS [ $m/e$  (%): 295 (100), 294 (41), 278 (8), 264 (22), 238 (36), 134 (20).

*Bis-(2-hydroxy-3-indenyl)-malonsäuredinitril (5)*

Zu einer Lösung von 1,3 g (9,8 mMol) 2-Indanon in 15 ml Äthanol gibt man unter gutem Rühren 1,2 g (9,4 mMol) Tetracyanäthylen und erwärmt 5 Min. auf 60°; 1,3 g (41% d. Th.) gelber Kristalle. Schmp. (aus Äthanol) 150°.

$C_{21}H_{14}N_2O_2$ . Ber. C 77,29, H 4,33, N 8,58.  
Gef. C 76,99, H 4,31, N 8,62.

IR (KBr): 2200, 1740  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 3,7 (2 H, s), 3,65 (2 H, s), 7,0—7,6 und 8,0 bis 8,3 ppm (8 H, mult.).

*2-Imino-3-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[2,1-c]pyridazin-1-carbonitril (6)*

1,6 g (4,9 mMol) **5** werden in 20 ml Äthanol mit 0,6 g (5,5 mMol) Phenylhydrazin 10 Min. unter Rühren auf 60° erwärmt. 0,4 g roter Kristalle; Ausb. 26% d. Th.; Schmp. (aus Chlorbenzol) 220°.

$C_{18}H_{12}N_2O_2$  (284,3). Ber. N 19,70. Gef. N 19,60.

IR (KBr): 3380, 2200  $cm^{-1}$ .

MS [ $m/e$  (%): 283 (100), 258 (7).

*1-Anilinomethylen-2-indanon (7 a)*

0,7 g (7,6 mMol) Anilin werden 3 Min. unter Zusatz von 2 ml Orthoameisensäuretriäthylester zum Sieden erhitzt und zur abgekühlten Lösung 1,1 g (7,7 mMol) 2-Indanon gegeben. Der verschlossene Kolben bleibt 12 Stdn. bei 40° stehen; danach wird mit 10 ml Äthanol versetzt und abgekühlt. Ausb. 0,8 g (45% d. Th.). Gelbbraune Nadeln aus 2-Propanol/Chlorbenzol, Schmp. 124°.

$C_{16}H_{13}NO$  (235,3). Ber. C 81,68, H 5,57, N 5,95.  
Gef. C 81,66, H 5,40, N 6,15.

IR (KBr): 1672, 1604, 1580, 1565  $cm^{-1}$ .

$^1H$ -NMR ( $DMSO-d_6$ ): 3,40 (2 H, s); 7,0—7,9 (9 H, mult.); 8,11 (1 H, d,  $J = 12$  Hz); 10,96 ppm (1 H, br. d.,  $J = 12$  Hz).

MS [ $m/e$  (%): 235 (100), 206 (14), 143 (10), 115 (21).

*1-(4-Nitroanilino-methylen)-2-indanon (7 b)*

Sinngemäß wie unter **7 a** aus 1,1 g 2-Indanon, 1,0 g 4-Nitroanilin und 2 ml  $\text{HC}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Feine rötliche Nadeln, Schmp.  $245^\circ$  (aus *DMF*); Ausb. 1,1 g (52% d. Th.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$  (280,3). Ber. C 68,56, H 4,32, N 10,00.

Gef. C 68,86, H 4,47, N 10,16.

$^1\text{H-NMR}$  (*DMSO-d*<sub>6</sub>): 3,40 (2 H, s); 7,0—7,9 (8 H, mult.); 8,15 ppm (1 H, d,  $J = 12$  Hz); NH nicht sichtbar.

MS [*m/e* (%): 280 (100), 234 (20), 204 (31), 142 (38), 115 (44).

*(4-Toluidino-methylen)-2-indanon (7 c)*

Wie unter **7 a** angegeben aus 1,3 g 2-Indanon, 1,0 g p-Toluidin und 3 ml Orthoameisensäureester. Grünliche Plättchen aus 2-Propanol, Schmp.  $146^\circ$ ; Ausb. 0,9 g (39% d. Th.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}$ . Ber. C 81,90, H 6,06, N 5,62.

Gef. C 81,55, H 5,95, N 5,86.

$^1\text{H-NMR}$  (*DMSO-d*<sub>6</sub>): 3,41 (2 H, s); 2,23 (3 H, s); 6,8—7,2 (8 H, mult.); 7,52 (1 H, d,  $J = 12$  Hz); 10,82 ppm (1 H, d,  $J = 12$  Hz).

MS [*m/e* (%): 249 (100), 158 (15), 149 (12), 198 (20), 197 (20), 69 (62), 44 (100).

**Literatur**

- <sup>1</sup> H. Junek, H. Fischer-Colbrrie, H. Aigner und A. M. Braun, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1459 (1972).
- <sup>2</sup> H. Junek und W. Remp, *Mh. Chem.* **104**, 433 (1973).
- <sup>3</sup> L. Chardonmens und J. Rody, *Helv. Chim. Acta* **42**, 1328 (1959).
- <sup>4</sup> H. Jäger, *Chem. Ber.* **95**, 242 (1962).
- <sup>5</sup> Ch. K. Ingold und J. F. Thorpe, *J. Chem. Soc. (London)* **115**, 143 (1919).
- <sup>6</sup> H. Junek und H. Aigner, *Chem. Ber.* **106**, 914 (1973).
- <sup>7</sup> G. Zacharias, O. S. Wolfbeis und H. Junek, *Mh. Chem.* **105**, 1283 (1974).
- <sup>8</sup> P. Ollinger, O. S. Wolfbeis und H. Junek, *Mh. Chem.*, im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Junek  
 Institut für Organische Chemie  
 Universität Graz  
 Heinrichstraße 28  
 A-8010 Graz  
 Österreich