

Dicyanmethylen-acenaphthenon-hydrazone — Polymethine mit dem Amino-dicyanallylidenimin-Chromophor

Synthesen mit Nitrilen, 38. Mitt.

Von

Hans Junek* und **Albin Hermetter**

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

und

André M. Braun

Zentrale Forschungslaboratorien, Ciba-Geigy AG, Basel, Schweiz

(Eingegangen am 17. März 1975)

Syntheses with Nitriles, XXXVIII.: Dicyanomethylene-acenaphthonehydrazones—Polymethines with Amino-dicyanoallylideneimine Chromophore

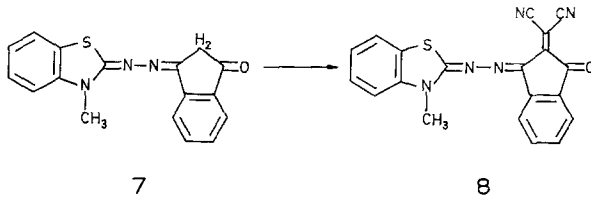
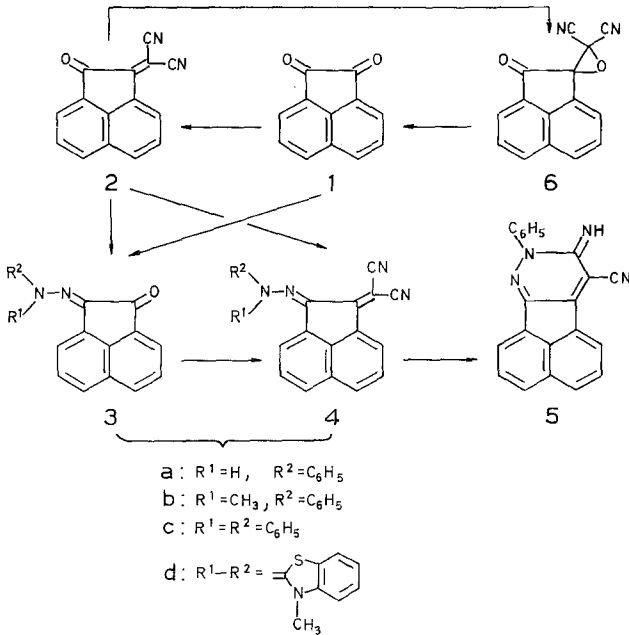
Acenaphthenequinone reacts with malononitrile and asymm. substituted hydrazines to deeply coloured 2-dicyanomethylene-1-acenaphthenehydrazones. They are classified as aza-cyanine type polymethine dyes with the amino-dicyanoallylideneimine chromophore.

Nach *Junek, Hamböck* und *Hornischer*¹ reagiert Acenaphthenchinon (1) mit Malonsäuredinitril zur Dicyanmethylenverbindung 2. Aus diesem 2-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon lassen sich mit asymm. substituierten Hydrazinen die tiefrot bis blauviolett gefärbten Hydrazone 4 a—d gewinnen (Tab. 1). Umgekehrt ist es auch möglich, zuerst die entsprechenden Hydrazone 3 a—d aus 1 darzustellen und dann mit Malonsäuredinitril die Kondensation zu 4 a—d durchzuführen. Zur Vermeidung einer Hydrazinolyse bei der Reaktion von 2 zu 4 a—d, welche eine Ablösung des Malonitrilrestes zur Folge hat, müssen in diesem Fall die Hydrochloride der verwendeten Basen eingesetzt werden. Das monosubstituierte Hydrazon 4 a cyclisiert sich beim Erhitzen zum orangeroten Acenaphtho[1,2—c]pyridazin 5. Aus dem Dicyanmethylenacenaphthenderivat 2 wird mit H₂O₂ das Epoxid 6

* Herrn Prof. Dr. O. *Hromatka*, Technische Hochschule Wien, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Tabelle 1. *Elektronenspektroskopische Daten von 4 a—d (in CH₃OH)*

	4 a	4 b	4 c	4 d
λ_{\max} (nm)	500	525	530	535
ϵ	13 200	8 750	11 400	13 200

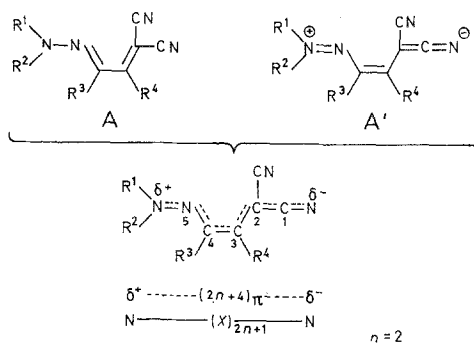


gebildet. Im Gegensatz zum Verhalten des entsprechenden Epoxids des 2-Dicyanomethylen-1,3-indandions wird jedoch aus **6** mit Pyridin wieder **1** erhalten².

Die 2-Dicyanomethylen-1-acenaphthenon-hydrazone **4 a—d** beinhalten das gleiche farbtragende System wie die bereits beschriebenen Dicyanomethylen-indandionhydrazone³, von denen als weiterer Vertreter noch durch partielle Retro-Michael-Reaktion des N-Methylbenzthiazolinon-indanons **7** mit Tetracyanäthylen der Farbstoff **8**

dargestellt wurde. Damit ist ein Vergleich dieser Farbstofftypen möglich.

Sowohl die 2-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon-phenylhydrazone **4 a—c** (in **A** ist $R^3-R^6 = \text{Acenaphthenrest}$) als auch die zitierten 2-Dicyanmethylen-indandion-phenylhydrazone ($R^3-R^4 = \text{Indandionrest}$ in **A**) sind als Polymethine⁴ aufzufassen, wobei die Anzahl der formalen Methinelemente ($2n + 1$, $n = 2$) gleich 5 ist. Als Perichrome fungieren zwei N-Atome, wodurch ein cyaninartiger Dipol **A'** mit 8 π -Elektronen entsteht.

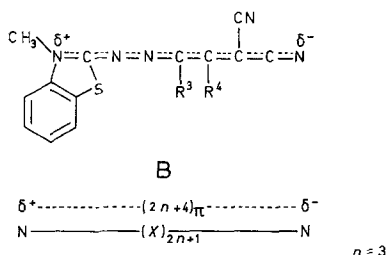


Würden sich die angeführten Phenylhydrazone vom Typ **A** mit dem Amino-dicyanallylidenimin-chromophor wie ideale Polymethine verhalten, müßte das längstwellige Absorptionsmaximum, dem ein-dimensionalen Elektronengasmodell nach *Kuhn*⁵ entsprechend, 453 nm betragen. Im Gegensatz dazu werden für die Dicyanmethylen-acenaphthenonphenylhydrazone **4 a—c** Absorptionsmaxima zwischen 500 und 530 nm gefunden (Tab. 1). Die Abweichungen vom einfachen *Kuhnschen* Modell finden eine qualitative Erklärung in der Anwendung der Substitutionsregeln (s. *Dähne*⁶) für Polymethine.

Dadurch, daß in der „idealen Polymethinkette“ des Systems **A** in Stellung 5 ein Methinkohlenstoffelement mit kleiner Ladungsdichte durch den elektronegativen Stickstoff ersetzt ist (Aza-cyanin), wird der 1. Anregungszustand vorzugsweise stabilisiert, dessen Energiedifferenz zum Grundzustand verringert, und somit die Lichtabsorption bathochrom verschoben. Die gleiche Wirkung dürfte auch vom Methinatom 1 mit kleiner Ladungsdichte ausgehen, das als sp -hybridisiertes C-Atom negativer erscheint. Die hypsochrome Wirkung der Nitrilfunktion als Akzeptorsubstituent am Methinatom 2 mit kleiner Ladungsdichte kann auf Grund der symm. Verzweigung als Endglied der Polymethinkette als gering bezeichnet werden. Damit ergibt sich in der Summe durch die Veränderung der Polymethinkette in Verbindung mit den endständigen Substituenten R^1 und R^2 ein bathochromer

Effekt. Die spezifischen Farbunterschiede zwischen der eben erwähnten Klasse der Acenaphthenonderivate **4 a—c** ($R^3—R^4 =$ Acenaphthenrest in **A**) und den Dicyanmethylenhydrazinindandionen ($R^3—R^4 =$ Indandionrest in **A**) sind durch die verschiedene Substitution an den Methinatomen **3** und **4** bedingt. Die Indanonderivate sind weitaus tieffarbiger (λ_{\max} 520—620 nm)⁷. Mit Methinatom **3** mit kleiner Ladungsdichte ist die CO-Gruppe mit Akzeptorwirkung verknüpft, was Bathochromie bewirkt^{3, 4}. Hingegen sind in **4 a—c** sowohl Methinatom **3** mit kleiner, als auch Methinatom **4** mit großer Ladungsdichte formal durch einen Phenylrest im Acenaphthengesamtgerüst substituiert; deshalb sollte sich deren Wirkung insgesamt aufheben.

Schließlich verbleiben noch die Verbindungen **4 d** und **8** mit N-Methylbenzthiazolinonhydrazon als endständiger Gruppe. Diese sollten längerwellig absorbieren als die eben besprochenen Pentamethinsysteme, da sie durch die Konjugation des heterocyclischen Ringes mit dem farbgebenden System zwei Methinatome mehr besitzen. Es liegt ein Polymethinsystem **C** mit 7 Methinatomen und 10 π -Elektronen vor. Der berechnete Wert für λ_{\max} eines idealen Polymethins nach *Kuhn* beträgt 579 nm. Dieser Wert wird jedoch weder von **4 d** noch von **8** erreicht (**4 d**: λ_{\max} 535 nm, ϵ 13 200; **8**: λ_{\max} 565 nm, ϵ 10 550).



Diese Hypsochromie ist wohl größtenteils dadurch bedingt, daß in der Methinkette zwei benachbarte C-Atome durch Stickstoff ersetzt sind. Dadurch wird die bathochrome Wirkung des Stickstoffatoms **5** neutralisiert. Für die Unterschiede zwischen **4 d** und **8** gilt wieder, was bezüglich des Indanon- und Acenaphthenrestes (Substituent $R^3—R^4$) bereits erwähnt wurde.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und mit einem Gerät nach Dr. *Tottoli* bestimmt, die Aufnahmen der IR-Spektren erfolgte auf einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer in KBr, die der ¹H-NMR-Spektren auf einem Varian A 60 (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard). Für die UV-Vis-Spektren wurde ein Beckman-DB-Gerät verwendet.

Acenaphthenchinonphenylhydrazon (3 a)

1,0 g (4,3 mMol) 1-Dicyanmethylen-acenaphthen-2-on (2) und 2,0 g (18,5 mMol) Phenylhydrazin werden in 15,0 ml Äthanol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt; 1,0 g = 84% d. Th., sternförmige orange Stäbchen, Schmp. (aus Äthanol) 174°.

$C_{18}H_{12}N_2O$. Ber. C 79,39, H 4,44, N 10,29.
Gef. C 79,13, H 4,53, N 10,47.

IR (KBr): 1660 cm^{-1} (C=O).

Acenaphthenchinonmethylphenylhydrazon (3 b)

2,0 g (11,0 mMol) Acenaphthenchinon und 2,0 ml (16,4 mMol) N,N-Methylphenylhydrazin werden in 20,0 ml Äthanol 10 Min. unter Rückfluß erhitzt; Ausb. 2,5 g = 79% d. Th., rote Nadeln, Schmp. (aus Äthanol) 107°.

$C_{19}H_{14}N_2O$. Ber. C 79,69, H 4,93, N 9,79.
Gef. C 79,55, H 5,02, N 9,79.

IR (KBr): 1670 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (CDCl₃): 3,90 (CH₃), 7,00—8,00 ppm (Aromat.).

Acenaphthenchinondiphenylhydrazon (3 c)

5,0 g (27,4 mMol) Acenaphthenchinon werden in 50,0 ml Äthanol mit 7,0 g (31,8 mMol) N,N-Diphenylhydrazin · HCl 30 Min. unter Rückfluß umgesetzt. 8,0 g (= 83% d. Th.) gelbrote Würfel, Schmp. (aus Xylol) 192° (Zers.).

$C_{24}H_{16}N_2O$. Ber. C 82,73, H 4,63, N 8,05.
Gef. C 82,94, H 4,74, N 7,92.

IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O).

2-(3-Methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazolylidenhydrazono)-1-acenaphthenon (3 d)

1,0 g (5,5 mMol) Acenaphthenchinon und 1,2 g (5,6 mMol) N-Methylbenzthiazolinonhydrazon · HCl werden in 60,0 ml Äthanol 20 Min. unter Rückfluß erhitzt; 1,5 g (= 80% d. Th.) dunkelgelbe Nadeln, Schmp. (aus Chlorbenzol) 338°.

$C_{20}H_{13}N_3OS$. Ber. N 12,24, S 9,34. Gef. N 12,15, S 9,20.

IR (KBr): 1690 cm^{-1} (C=O).

1H -NMR (DMSO): 3,85 (CH₃), 7,10—7,90 ppm (Aromat.).

2-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon-phenylhydrazon (4 a)

1,0 g (4,3 mMol) 2-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon (2) und 1,5 g (10,4 mMol) Phenylhydrazin · HCl werden in 30,0 ml Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Der rotbraune Niederschlag wird sofort abgesaugt und mehrmals mit heißem Äthanol gewaschen (Ausb. 0,7 g = 50% d. Th.). Rotviolette Nadeln aus Chlorbenzol, Schmp. 200° (Zers.).

$C_{21}H_{12}N_4$. Ber. C 78,73, H 3,77, N 17,50.
Gef. C 78,52, H 3,86, N 17,39.

IR (KBr): 3300 cm^{-1} (NH), 2190 cm^{-1} (C≡N).

UV-Vis (Dioxan): 376 (ϵ = 26 700), 500 nm (ϵ = 13 200).

2-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon-methylphenylhydrazon (4 b)

1,0 g (3,5 mMol) **3 b** und 1,0 g (15,1 mMol) Malodinitril werden in 30,0 ml Äthanol unter Zusatz von 0,5 ml (5,8 mMol) Piperidin 5 Min. zum Sieden erhitzt, bis ein Niederschlag ausfällt (Ausb. 0,8 g = 44% d. Th.). Violette Nadeln aus Eisessig, Schmp. 194°.

$C_{22}H_{14}N_4$. Ber. C 79,02, H 4,22, N 16,76.
Gef. C 79,55, H 4,35, N 16,41.

IR (KBr): 2190 cm^{-1} ($C\equiv N$).

1H -NMR ($CDCl_3$): 3,85 (CH_3), 7,10—7,90 ppm (Aromat.).

UV-Vis (Äthanol): 228 ($\epsilon = 38\ 500$), 265 ($\epsilon = 21\ 600$), 395 ($\epsilon = 14\ 300$), 525 nm ($\epsilon = 8\ 750$).

2-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon-diphenylhydrazon (4 c)

a) 1,5 g (4,3 mMol) **3 c** und 1,0 g (15,1 mMol) Malodinitril werden, wie unter **4 b** angegeben, zur Reaktion gebracht; rote Nadeln (Ausb. 1,5 g = 46% d. Th.); Schmp. (aus Dioxan) 210° (Zers.).

$C_{27}H_{16}N_4$. Ber. C 81,79, H 4,07, N 14,14.
Gef. C 81,56, H 4,17, N 14,01.

IR (KBr): 2190 cm^{-1} ($C\equiv N$).

UV-Vis (Äthanol): 228 ($\epsilon = 43\ 500$), 270 ($\epsilon = 26\ 000$), 387 ($\epsilon = 17\ 100$), 530 nm ($\epsilon = 11\ 400$).

b) 1,0 g (4,3 mMol) 3-Dicyanmethylen-1-acenaphthenon (**2**) und 1,5 g (6,8 mMol) asymm. Diphenylhydrazin $\cdot HCl$ werden in 30 ml Äthanol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt (Ausb. 1,2 g = 70% d. Th.).

Nach Schmp. und IR-Spektrum identisch mit a).

2-Dicyanmethylen-1-(3-methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazolyliden-hydrazono)-acenaphthen (4 d)

1,0 g (2,9 mMol) **3 d** und 2,0 g (30,2 mMol) Malodinitril werden in 60,0 ml Äthanol unter Zusatz von 1,0 ml (11,6 mMol) Piperidin 15 Min. vorsichtig zum Sieden erhitzt, bis sich ein dunkelbrauner Kristallbrei gebildet hat (Ausb. 1,0 g = 88% d. Th.); büschelige Nadeln aus DMF, Schmp. 355°.

$C_{23}H_{13}N_5S$. Ber. N 17,91, S 8,19. Gef. N 18,20, S 8,26.

IR (KBr): 2200 cm^{-1} ($C\equiv N$).

UV-Vis (Dioxan): 390 ($\epsilon = 24\ 500$) und 535 nm ($\epsilon = 13\ 200$).

8-Imino-9-phenyl-8,9-dihydro-acenaphtho[1,2-c]pyridazin-7-carbonitril (5)

4 a wird in DMF etwa 2 Min. zum Sieden erhitzt, bis die violettrote Lösungsfarbe nach gelbbraun umgeschlagen ist. Beim Abkühlen kristallisieren quantitativ orange Nadeln aus, Schmp. 263°.

$C_{21}H_{12}N_4$. Ber. C 78,73, H 3,77, N 17,50.
Gef. C 78,42, H 3,86, N 17,24.

IR (KBr): 3300 cm^{-1} (NH).

2-Oxo-spiro[acenaphthen-1,2'-oxiran]-3',3'-dicarbonitril (6)

1,0 g **2** und 5,0 ml 35proz. H_2O_2 werden in 50,0 ml Eisessig 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Danach setzt man weitere 2,0 ml 35proz. H_2O_2 zu und erhitzt noch einmal 30 Min. Nach dem Erkalten verdünnt man mit

Wasser; absaugen, mit heißem Wasser und wenig Äthanol waschen. 0,4 g (= 34% d. Th.) **6**. Gelbliche Balken aus Äthanol, Schmp. 283°.

$C_{15}H_6N_2O_2$. Ber. C 73,17, H 2,45, N 11,38.
Gef. C 73,25, H 2,64, N 10,99.

IR (KBr): 1735 cm^{-1} (C=O).

3-(3-Methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazolylden-hydrazone)-1-indanon (7)

Eine Lösung von 1,0 g (6,8 mMol) 1,3-Indandion in 55,0 ml Äthanol tropft man langsam in eine Lösung von 1,5 g (7,0 mMol) N-Methylbenzthiazolinonhydrazon · HCl in 55,0 ml Wasser; man rührt noch 30 Min. und läßt 12 Stdn. stehen. 2,0 g (= 93% d. Th.) orangegelbe Nadeln, Schmp. (aus Eisessig) 246°.

$C_{17}H_{13}N_3OS$. Ber. N 13,68, S 10,44. Gef. N 13,58, S 10,43.

IR (KBr): 1700 cm^{-1} (C=O).

¹H-NMR (DMSO): 3,45 und 3,55 (CH₂ und CH₃), 6,90—8,00 ppm (Aromat.).

2-Dicyanmethylen-3-(3-methyl-2,3-dihydro-2-benzthiazolylden-hydrazone)-1-indanon (8)

1,0 g (3,3 mMol) Hydrazone **7** und 1,0 g (7,8 mMol) Tetracyanäthylen (TCÄ) werden in 50,0 ml Äthanol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Hierauf setzt man noch 0,5 g (3,9 mMol) TCÄ zu, erhitzt weitere 5 Min. und saugt dann ab. 1,0 g (= 83% d. Th.) violette Nadeln, Schmp. (aus DMF) 330°.

$C_{20}H_{11}N_5OS$ (369,2). Ber. N 18,97, S 8,68. Gef. N 19,09, S 8,55.

IR(KBr): 2200 cm^{-1} (C≡N), 1700 cm^{-1} (C=O).

UV-Vis (Dioxan): 405 ($\epsilon = 18\ 000$) und 565 nm ($\epsilon = 10\ 550$).

Literatur

- ¹ H. Junek, H. Hamböck und B. Hornischer, Mh. Chem. **98**, 319 (1967).
- ² H. Junek, A. Hermetter und H. Fischer-Colbrie, Angew. Chem. **86**, 380 (1974).
- ³ H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner und A. M. Braun, Helv. Chim. Acta. **55**, 1459 (1972).
- ⁴ A. M. Braun, H. Loeliger und H. Junek, Helv. Chim. Acta **55**, 1467 (1972).
- ⁵ H. Kuhn, Angew. Chem. **71**, 93 (1959).
- ⁶ S. Dähne, Z. Chem. **10**, 168 (1970); dort auch weitere Literaturangaben.
- ⁷ A. M. Braun, M. Wittmer-Metz, J. Faure, J. Schultz und H. Junek, Tetrahedron 1975 im Druck.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

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