

## Tieffarbige Pseudooxo-Krokonsäurebisamide

Synthesen mit Nitrilen, 64. Mitt.

**Hans Junek**\*, **Gerhard Zuschnig**, **Regina Thierrichter**, **Gert Gfrerer** und  
**Heinz Sterk**

Institut für Organische Chemie, Abteilung für Angewandte Organische Chemie,  
Karl-Franzens-Universität, A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 15. Februar 1982. Angenommen 3. März 1982)

*Syntheses with Nitriles, LXIV. Deeply Coloured Pseudooxo Croconic Acid  
Bisamides*

4,5-Dichloro-2-dicyanomethylene-4-cyclopenten-1,3-dione (**2**) is synthesized by partial Retro-*Michael* addition of tetracyanoethylene to 4,5-dichloro-4-cyclopentene-1,3-dione. Compound **2** is a new electron acceptor, with *N*-methyl-benzthiazolone-2-hydrazone giving a charge-transfer complex (**6**). Nucleophilic substitution of **2** by pyrrolidine, morpholine and piperidine leads to deeply coloured bisamides **7**, **8**. With aromatic amines bisamides are formed too (**11**), but monosubstitution products can be isolated. *N,N*-Dimethylaniline reacts with **2** by elimination of hydrogen chloride, leading to a *N,N*-dimethylaminophenyl monosubstitution product of **2**. The bisamides are green-blue compounds with intense violet colour in solution. The dyes can be classified as pseudooxo croconic acid bisamides, the new type of chromophore is discussed by <sup>13</sup>C-spectroscopy and quantum chemical calculations (CNDO-CI).

[*Keywords:* 4,5-Bis-(alkyl,aryl)amino-2-dicyanomethylene-cyclopentene-1,3-dione; 4,5-Dichloro-2-dicyanomethylene-4-cyclopentene-1,3-dione; Dyes]

### Einleitung

Das Krokonsäure-Dianion kann nach *West*<sup>1</sup> als charakteristischer Vertreter der sogenannten Oxokohlenstoffe bezeichnet werden, einer Serie nichtbenzoider Aromaten mit interessanten Eigenschaften. Ersetzt man die Sauerstoffe in solchen Verbindungen durch andere Heteroatome oder Dicyanmethylenfunktionen, so werden diese Ver-

\* Herrn Prof. Dr. E. Ziegler zum 70. Geburtstag gewidmet.

bindungen nach *Fatiadi*<sup>2</sup> als Pseudooxokohlenstoffe bezeichnet<sup>3</sup>. C-5-Pseudooxokohlenstoffe mit Dicyanmethylen-Gruppen wurden von *Fatiadi*<sup>2</sup> hergestellt, indem er Salze der Krokonsäure bzw. Krokonsäureester mit Malononitril umsetzte und anschließend zum Dianion hydrolysierte (Croconate Violet, Croconate Blue).

## Ergebnisse und Diskussion

### *Darstellung und Eigenschaften von 4,5-Dichlor-2-dicyan-methylen-4-cyclopenten-1,3-dion (2)*

4,5-Dichlor-4-cyclopenten-1,3-dion (**1**) wurde erstmals von *Zincke* und *Rhode*<sup>4</sup> beschrieben, von *Roedig* und *Hornig*<sup>5</sup> stammt eine einfache Synthese aus dem leicht zugänglichen Hexachlorcyclopenten, eine weitere Darstellung wird von *McBee*, *Roberts* und *Dirnbergs*<sup>6</sup> angegeben. In **1** liegt eine Verbindung vor, die als gekreuzt konjugiertes Säurechlorid der sogenannten Reduktinsäure einerseits nukleophilen Reaktionen zugänglich ist, andererseits aber auch als  $\beta$ -Dicarbonylverbindung reagieren kann. So wurden von *Seitz* und *Braun*<sup>7</sup> heterosubstituierte Fulvenchinone aus **1** und Carbeniumionen dargestellt, Reaktionen mit Aldehyden<sup>8</sup> bzw. Formamidinen<sup>9,10</sup> ergeben Produkte mit bacterizider und fungizider Wirksamkeit. Mit aromatischen Aminen in Gegenwart von Orthoameisensäuretrialkylestern wurde kürzlich eine Dreikomponentenreaktion zu Anilinomethylenderivaten von **1** beschrieben<sup>11</sup>. Solche Enaminoketone weisen u. U. fungizide Wirkung auf<sup>12,13</sup>. Auch Reaktionen mit Phosphinen sind bekannt<sup>14</sup>.

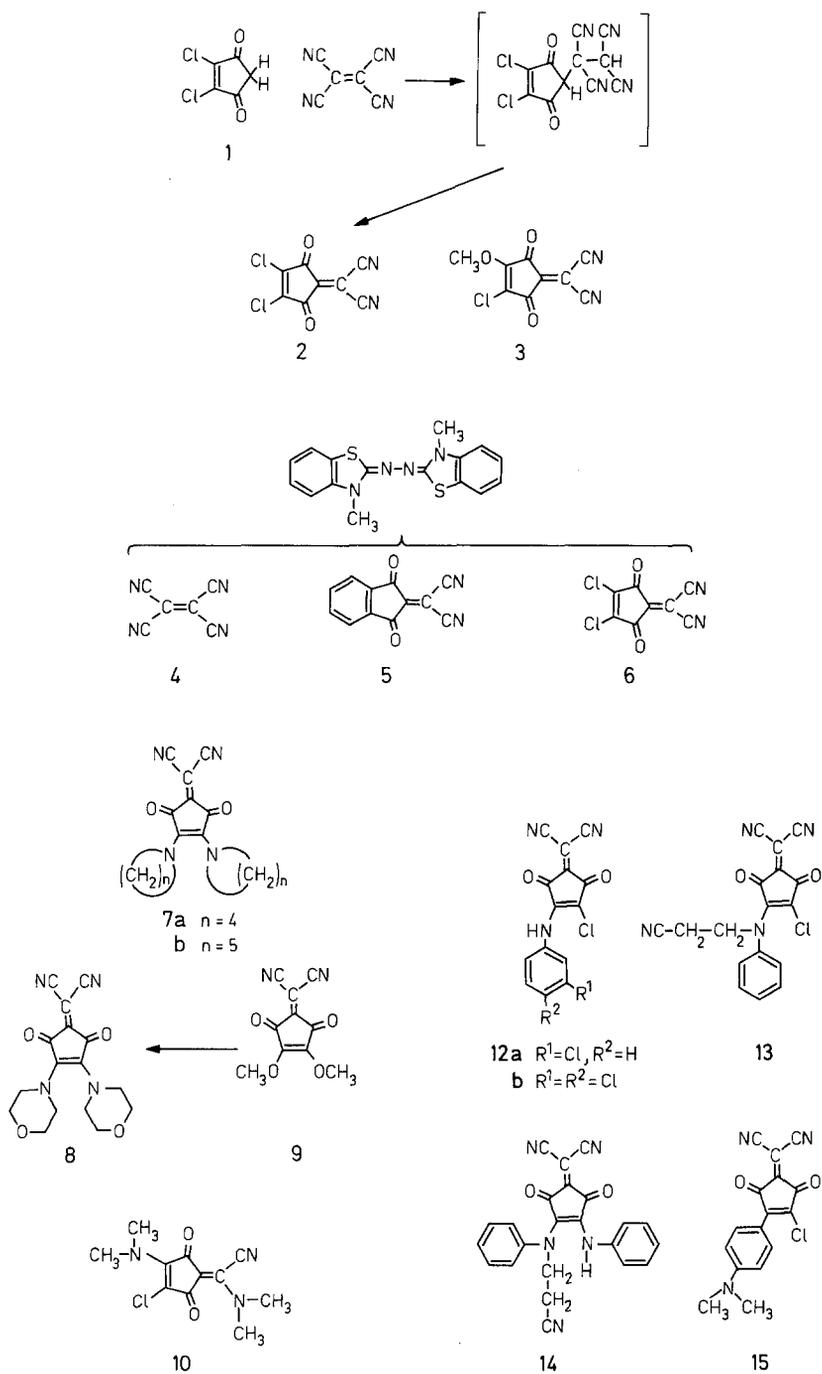
In Analogie zum Verhalten des 1,3-Indandions<sup>15,16</sup> führt die Umsetzung von **1** mit Tetracyanethylen in Eisessig unter Abspaltung von Malononitril im Sinne einer partiellen Retro-*Michael*-Addition zum 4,5-Dichlor-2-dicyanmethylen-4-cyclopenten-1,3-dion (**2**). **2** erweist sich als sehr reaktive Verbindung, bereits gelindes Erwärmen in Methanol führt zum Monomethoxyprodukt **3**, sodaß das UV-VIS-Spektrum von **2** in Dichlormethan aufgenommen werden muß (258 und 328 nm,  $\lg \epsilon$  4,24 und 3,90). In Analogie zum Tetracyanethylen und zum 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion ist die Eigenschaft von **2** als Akzeptorkomponente hervorzuheben, mit *N*-Methylbenzthiazolon-2-hydraxon<sup>17-19</sup> als Donorkomponente wurde so der stabile Charge-Transfer-Komplex **6** dargestellt (**4** und **5** sind die ebenfalls isolierbaren Vergleichskomplexe mit Tetracyanethylen bzw. 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion). **4**, **5** und **6** sind schwarzgefärbte, kristalline Produkte, die im Massenspektrum sowohl die Molekülionen der Donorkomponente, als auch die der Akzeptorkomponenten neben deren Fragmenten zeigen. Ein solches Verhalten wurde auch bereits beim CT-Komplex zwischen Tetracyanethylen und Cyanaceton-phenylhydraxon beobachtet<sup>20</sup>. Angaben zu den Spektren von **4**, **5** und **6** finden sich in Tabelle 1.

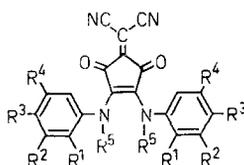
Tabelle 1. Angaben zu den VIS-(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) und Massenspektren der Charge-Transfer-Komplexe **4**, **5** und **6**

Verb.	VIS	MS
	$\lambda_{\max}$ nm( $\epsilon$ )	m/e (rel. I, %)
<b>4</b>	800 (—)	128 (100)
	530 (81)	326 (17)
	412 (71)	
<b>5</b>	> 800 (—)	208 (74)
	520 (30)	326 (100)
	423 (800)	
<b>6</b>	741 (320)	227 (100)
	625 (370)	326 (50)
	459 (840)	
	409 (1200)	

*Umsetzung von 2 mit aliphatischen Aminen*

**2** reagiert mit cyclischen sek. Aminen wie Pyrrolidin, Piperidin und Morpholin bereits unter milden Bedingungen in Acetonitril zu den tiefgefärbten Bisamiden **7 a, b** und **8**. Nach *Seitz* und *Klein*<sup>21</sup> können aus Krokonsäure-dimethylester und entsprechenden Basen Krokonsäureamide erhalten werden, analog dazu wird **8** auch aus 2-Dicyanmethylen-4,5-dimethoxy-4-cyclopenten-1,3-dion (**9**)<sup>2</sup> und Morpholin gewonnen. **7 a, b** und **8** sind in kristallinem Zustand tiefgrün, in Lösung tiefdunkelrot gefärbte Verbindungen mit einem  $\lambda_{\max}$  zwischen 545 und 550 nm ( $\lg \epsilon$  4,3—4,4). Vergleicht man dazu die strukturanalogen Krokonsäurebisamide<sup>21</sup> ( $\lambda_{\max}$  515 nm,  $\lg \epsilon$  3,61) bewirkt der Übergang zu den Pseudooxoverbindungen **7—8** eine bathochrome Verschiebung bis zu 50 nm, verbunden mit einem hyperchromen Effekt. Die Verwendung nichtcyclischer, aliphatischer Amine zu Substitutionsreaktionen an **2** führte nur mit Dimethylamin zum Ziel. Die in Methanol exotherm verlaufende Umsetzung ergibt unter Gelbfärbung des Reaktionsgemisches und unter Abspaltung von Blausäure ein gelblich gefärbtes Produkt **10** ( $\lambda_{\max}$  397 nm). Elementaranalyse und MS-Daten zeigen, daß nur ein Chloratom nukleophil ersetzt wurde, daß hingegen ein weiteres Mol Dimethylamin im Sinne einer HCN-Eliminierung an der Dicyanmethylgruppe angegriffen hat. Die Amin—HCN-Austauschreaktion ist am Beispiel des 2-Dicyanmethylen-1,3-indandions mehrfach untersucht worden<sup>22</sup>, und kann analog auch für Dimethylamin und **2** angenommen werden. Offen bleibt die Frage, warum nicht beide Cl-Atome in **2** substituiert werden. Die Reaktivität des verbleibenden Halogens in **10** ist stark herabgesetzt, so daß eine weitere Substitution nicht gelungen ist.





11a - p

11	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^5$
a	H	H	H	H	H
b	CH <sub>3</sub>	H	H	H	H
c	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
d	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H
e	CH <sub>3</sub> O	H	H	H	H
f	H	H	CH <sub>3</sub> O	H	H
g	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub> O	H	H
h	H	CF <sub>3</sub>	H	H	H
i	H	OH	COOH	H	H
j	H	H	Cl	H	H
k	H	Cl	H	H	H
l	H	Cl	Cl	H	H
m	H	Cl	H	Cl	H
n	H	H	Br	H	H
o	H	H	NO <sub>2</sub>	H	H
p	H	H	H	H	CH <sub>3</sub>

### Reaktion von **2** mit aromatischen Aminen

Die Substitution an **2** mittels Anilin bzw. kernsubstituierter Vertreter und *N*-Methylanilin führt in guten Ausbeuten zu den Bisamiden **11 a—p**. Mit  $\alpha$ -Naphthylamin wird ebenfalls eine Umsetzung beobachtet, es konnte jedoch kein analysenreines Produkt isoliert werden. **11 a—p** sind tiefgrün glänzende Verbindungen, die eine intensive purpurne bis violette Lösungsfarbe aufweisen. Die gefundenen  $\lambda_{\max}$ -Werte von 530—590 nm ( $\lg \epsilon$  4,5) entsprechen mit der symm. längstwelligsten Absorption relativ intensiven Farbstoffen.

In drei Fällen ist es gelungen, auch eine Monosubstitution an **2** zu erhalten. Mit 3-Chloranilin bzw. 3,4-Dichloranilin gelangt man zu **12 a—b**, die Weiterreaktion zu den Bisaniliden kann durch exakte Reaktionsführung vermieden werden. *N*-Cyan-ethylanilin dagegen ergibt auch unter extremeren Bedingungen stets nur **13**. Mit Anilin kann an **13** eine Zweitsubstitution zum Bisanilid **14** erzielt werden. Die Monoanilide **12 a, b** und **13** sind in kristallinem Zustand rote Produkte, die gelborange Lösungsfarbe aufweisen ( $\lambda_{\max}$  454—474 nm), während

der Typus des Elektronenspektrums von **14** völlig dem der Bisanilide **11 a—p** entspricht.

*Junek* und Mitarb.<sup>23,24</sup> zeigten am 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion, daß *N,N*-disubstituierte Aniline hiermit farblose Addukte liefern, die durch thermische oder photochemische HCN-Eliminierung Farbstoffe vom Merocyanintypus liefern. Im Gegensatz dazu reagiert *N,N*-Dimethylanilin mit **2** nicht an der Dicyanmethylengruppe, sondern der Aromat greift in *p*-Position zur *N,N*-Dimethylaminogruppe unter HCl-Abspaltung an **2** an. Es entsteht die tiefgrün gefärbte Verbindung **15**, welche eine intensiv violette Lösungsfarbe ( $\lambda_{\text{max}}$  532 nm in Methanol, bzw. 517 nm in Dichlormethan) aufweist.

### *Zur Farbigkeit der Verbindungen*

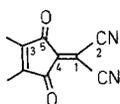
Wie bereits ausgeführt, zeichnen sich die aus **2** erhaltenen Bisamide **7** und **8**, sowie die Bisanilide **11** durch eine auffallend intensive Farbigkeit aus, welche der Struktur der Verbindungen nach zunächst keinem der bekannten Farbkonzepte<sup>25</sup> zugeordnet werden kann. Ein quantenchemischer Beschreibungsversuch mit Hilfe der CNDO-CI-Methode von **8** und im Vergleich dazu des von *Seitz* und *Klein*<sup>21</sup> dargestellten Krokonsäurebisamides, des 4,5-Dimorpholino-cyclopententriion-1,2,3, liefert die in Tabelle 2 angeführten Werte, zusammen mit den experimentellen Daten. Dabei ist augenfällig, daß die CNDO-CI-Berechnung neben den zwischen 270 und 300 nm liegenden  $\pi-\pi^*$ -Übergängen zwar auch die langwelligen  $n-\pi^*$ -Übergänge liefert, diese jedoch auf Grund der  $C_{2v}$ -Symmetrie zwar nicht ausdrücklich symmetrieverboten, aber mit einer sehr geringen Oszillatorstärke (numerisch  $f=0$ ) aufscheinen. Vergleicht man dazu die in Tabelle 3 angeführten <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **2**, **8**, **11 a**, **11 b**, **111** und dem 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion, so fällt die Lage der Kohlenstoffatome der exocyclischen Doppelbindung ( $C_1$  und  $C_4$ ) ins Auge. Die Lage der beiden C-Atome, insbesondere in **2**, **8**, **11 a**, **11 b** und **111** läßt sich nur durch eine extreme Polarisierung der Bindung im Sinne eines push-pull-Komplexes erklären. Eine solche Polarisierung ergibt sich auch aus der Bewertung der Doppelbindungsatome im Sinne der *Prinzbachs*chen Gewichtung<sup>26</sup>. Dies läßt den Schluß zu, daß die Beschreibung der genannten Bisamide durch eine  $C_{2v}$ -Symmetrie eine Einschränkung darstellt. Durch die Polarisierung der exocyclischen Doppelbindung ist eine Verdrillung der Dicyanmethylengruppe möglich, wie sie auch schon *Fatiadi*<sup>2</sup> für die von ihm beschriebenen Dicyanmethylverbindungen der Krokonsäure annimmt. Damit ergibt sich ein Übergang der Bisamide in die  $C_2$ -Symmetrieklasse, in welcher für den aufgezeigten  $n-\pi^*$ -Übergang ein wesentlich größeres Übergangsmoment mit der angegebenen Absorp-

Tabelle 2. Experimentelle und berechnete Absorptionsbanden (CNDO-CI) von 4,5-Dimorpholino-cyclopentanon-1,2,3 und **8**

4,5-Dimorpholino-cyclopentanon-1,2,3				<b>8</b>			
Ber.		Gef. <sup>21</sup>		Ber.		Gef.	
nm	<i>f</i>	nm	lg $\epsilon$	nm	<i>f</i>	nm	lg $\epsilon$
554	0	515	3,61	488	0	548 <sup>b</sup>	4,30
420 <sup>a</sup>	0	412	4,27	479 <sup>a</sup>	0	435	3,93
339	0,498	380	4,18	280	0,06	268	4,01

<sup>a</sup> C<sub>2v</sub> symmetrieverboten.

<sup>b</sup> Die Absorption zeigt eine hypochrome Verschiebung mit zunehmender Lösungsmittelpolarität.

Tabelle 3. <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen **2**, 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion, **8**, **11 a**, **11 b** und **111** (Verschiebungen in ppm, TMS innerer Standard, in d<sup>6</sup>-DMSO)

Verbindung	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>	C <sub>5</sub>	Aromatensignale
<b>2</b>	51,5	109,0	150,5	153,1	187,6	—
2-Dicyanmethylen-1,3-indandion	86,2	110,4	141,2	153,7	183,1	124,1, 137,3
<b>8</b>	64,8	112,0	144,2	150,0	172,5	—
<b>11 a</b>	69,0	112,5	140,6	150,0	177,5	137,6, 120,8, 127,5, 122,5
<b>11 b</b>	66,1	112,1	140,1	148,2	174,5	133,2, 123,2, 128,4, 123,6, 121,0
<b>111</b>	73,0	110,0	139,6	150,5	178,1	139,0, 119,5, 131,0, 131,0, 119,5

tionslage zu erwarten ist. Für eine Verdrehung von 20° liefert die CNDO-CI-Rechnung durchwegs erlaubte Übergänge mit Oszillatorenstärke (488 nm  $f = 0,002$ , 479 nm  $f = 0,001$ ). Aus den angeführten Gründen erscheint es gerechtfertigt, die Bisamide **7**, **8** und **11** als Pseudooxokrokonsäureamide zu klassifizieren, bei denen der push-pull-Effekt der Aminostickstoffatome und der Dicyanmethylengruppe unter Einbezug der Carbonyle im Gesamtsystem eine Delokalisierung der Ladungen ergibt, vergleichbar mit den ebenfalls stark gefärbten Dianionen der C-5-Pseudooxokohlenstoffe.

### Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Apparat nach Dr. *Tottoli* bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen (C, H, N, Cl) sind in bester Übereinstimmung mit den angegebenen Summenformeln. Für die Spektroskopie wurden folgende Geräte verwendet: UV-Absorption: Perkin-Elmer Hitachi 200; IR: Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer;  $^1\text{H-NMR}$ : Varian A 60 A (TMS innerer Standard);  $^{13}\text{C-NMR}$ : Varian XL 200; Massenspektren: AEI-MS 20.

#### 4,5-Dichlor-2-dicyanmethylen-cyclopent-4-en-1,3-dion (2)

7,5 g (46 mmol) 4,5-Dichlor-cyclopent-4-en-1,3-dion und 6,0 g Tetracyanethylen (47 mmol) werden in 40 ml Eisessig 15 min auf 100 °C erhitzt. Aus der schwarzen Lösung fallen nach einigen Minuten silbrig glänzende Kristalle aus. Ausb.: 6,6 g (63% d. Th.) gelbe Plättchen aus Acetonitril, Schmp. 295 °C (Zers.).  $\text{C}_8\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$  (227,0).

IR (KBr): 1765, 1720, 1645  $\text{cm}^{-1}$ .

MS:  $m/e = 227$  ( $M^+$ ).

#### 4-Chlor-2-dicyanmethylen-5-methoxy-cyclopent-4-en-1,3-dion (3)

1 g (4,4 mmol) **1** wird in 20 ml Methanol 1 h zum Sieden erhitzt, nach dem Abkühlen der Niederschlag abgesaugt und mit wenig Methanol nachgewaschen.

Aus Benzol gelbe Kristalle vom Schmp. 221 °C (Zers.), Ausb.: 0,4 g (41% d. Th.).  $\text{C}_9\text{H}_5\text{ClN}_2\text{O}_3$  (222,5).

$^1\text{H-NMR}$  (*DMSO*): 4,50 ppm (s,  $\text{OCH}_3$ ).

IR (KBr): 1760, 1710, 1585, 1650  $\text{cm}^{-1}$ .

UV-VIS (Dioxan):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\lg \epsilon$ ) = 263 (4,12), 302 (3,87), 360 nm (3,84).

#### *N,N'*-Bis-(*N*-methyl-benzothiazolidin-2-yliden)azin—Tetracyanethylen-Charge-Transfer Komplex (4)

0,35 g (1 mmol) *N*-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon und 0,30 g (2 mmol) Tetracyanethylen werden in 15 ml Acetonitril 3 h unter Rückflußkühlung gekocht. Ausb.: 0,4 g (89% d. Th.), schwarze Kristalle vom Schmp. 235 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_8\text{S}_2$  (454,4). Ber. C 58,15 H 3,11 N 24,65 S 14,09.

Gef. C 58,17 H 3,15 N 24,36 S 14,18.

#### *N,N'*-Bis-(*N*-methyl-benzothiazolidin-2-yliden)azin-2—Dicyanmethylen-1,3-indandion-Charge-Transfer Komplex (5)

0,35 g (1 mmol) *N*-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon und 0,4 g (2 mmol) 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion werden 20 h in 25 ml Acetonitril zum Sieden erhitzt. Im Filtrat der Lösung fällt nach zwei Tagen der Komplex in schwarzen Kristallen aus, Ausb.: 0,4 g (75% d. Th.), Schmp. 216 °C.

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{S}_2\text{O}_2$  (534,5). Ber. C 62,92 H 3,39 N 15,72 S 11,97.

Gef. C 62,93 H 3,46 N 15,59 S 11,81.

#### *N,N'*-Bis-(*N*-methyl-benzothiazolidin-2-yliden)azin-2—Dicyanmethylen-4,5-dichloro-4-cyclopenten-1,3-dion-Charge-Transfer Komplex (6)

0,4 g (1,8 mmol) **2** und 0,6 g (1,8 mmol) *N*-Methyl-benzthiazolon-2-hydrazon

läßt man in 25 ml Dichlormethan bei Raumtemperatur stehen, bis das Lösungsmittel verdampft ist, schwarze Kristalle vom Schmp. 260 °C.

$C_{24}H_{14}Cl_2N_6S_2O_2$  (553,4). Ber. C 52,09 H 2,55 Cl 12,81 N 15,18 S 11,59.  
Gef. C 52,12 H 2,62 Cl 12,68 N 15,06 S 11,65.

*2-Dicyanmethylen-4,5-dipyrrolidin-1-yl-cyclopent-4-en-1,3-dion (7a)*

0,5 g (2,2 mmol) **2** werden in 8 ml Acetonitril in der Siedehitze gelöst und 0,6 g (8,5 mmol) Pyrrolidin langsam zugetropft. Danach wird noch 5 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen stellt man für 3 h in eine Eis—Kochsalz-Mischung. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser/EtOH (1:1) gut gewaschen. Dunkelgrüne Kristalle aus Methanol vom Schmp. 192 °C (Zers.), Ausb.: 0,1 g (15% d. Th.).  $C_{16}H_{16}N_4O_2$  (296,3).

$H^1$ -NMR ( $CF_3COOH$ ): 3,65—4,70 (t, N- $CH_2$ ), 1,65—2,45 ppm (t,  $CH_2$ - $CH_2$ ).

IR (KBr): 3 020, 2 230, 1 610, 1 500  $cm^{-1}$ .

UV (*MeOH*):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 259 (3,92), 338 (3,84), 445 (3,91) und 548 nm (4,47).

*2-Dicyanmethylen-4,5-dimorpholin-1-yl-cyclopent-4-en-1,3-dion (7b)*

Zu 0,5 g (2,2 mmol) **2** in 8 ml Acetonitril gibt man 0,8 g (9,2 mmol) Morpholin und erhitzt 20 min zum Sieden. Danach stellt man für 1 h in Eis und saugt ab. Aus Methanol dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 235 °C, Ausb.: 0,3 g (42% d. Th.).  $C_{16}H_{16}N_4O_4$  (328,3).

IR (KBr): 2 970, 2 900, 2 240, 1 705, 1 635, 1 615, 1 510  $cm^{-1}$ .

$H^1$ -NMR ( $CF_3COOH$ ): 4,60 ppm (s, 8  $CH_2$ ).

UV (*MeOH*):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 262 (4,18), 440 (4,05) und 546 nm (4,44).

*2-Dicyanmethylen-4,5-dipiperidin-1-yl-cyclopent-4-en-1,3-dion (8)*

Zu 0,5 g (2,2 mmol) **2** in 8 ml Acetonitril gibt man unter Rühren langsam 0,7 g (8,4 mmol) Piperidin. Danach rührt man 30 min und stellt dann für 2 h in Eis. Der abgesaugte Niederschlag wird mit Wasser gut gewaschen. Aus Methanol dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 216 °C, Ausb.: 0,2 g (28% d. Th.).  $C_{18}H_{20}N_4O_2$  (324,3).

IR (KBr): 2 980, 2 890, 2 230, 1 695, 1 635, 1 610, 1 500  $cm^{-1}$ .

UV (*MeOH*):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 268 (4,01), 435 (3,93) und 548 nm (4,30).

*4-Chlor-5-dimethylamino-2-(cyan-dimethylaminomethylen)-cyclopent-4-en-1,3-dion (10)*

0,5 g (2,2 mmol) **2** werden in 10 ml Methanol suspendiert und 1,0 ml einer wäßrigen, 40%igen Dimethylamin-Lösung zugegeben. Die Lösung färbt sich gelbrot und nach kurzer Zeit fällt ein gelber Niederschlag aus. Man rührt noch 30 min bei Raumtemperatur und saugt ab. Aus Ethanol gelbe Kristalle vom Schmp. 165 °C (Zers.), Ausb.: 0,3 g (53% d. Th.).  $C_{11}H_{12}ClN_3O_2$  (253,6).

$H^1$ -NMR ( $CDCl_3$ ): 3,30—3,50 ppm (t, N- $CH_3$ ).

IR (KBr): 1 705, 1 675, 1 620, 1 590  $cm^{-1}$ .

UV (*MeOH*):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 286 (4,10), 336 (4,00) und 397 nm (4,22).

MS:  $m/e$  = 253 ( $M^+$ ).

*Allgemeines Darstellungsverfahren für die Verbindungen 11 a—p*

2 mmol **2** werden mit 5 mmol des entsprechenden Anilins in 10 ml des angegebenen Lösungsmittels die gegebene Zeit zum Sieden erhitzt. Die dunkel gefärbte Lösung wird gekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit Wasser/Ethanol gewaschen. Umkristallisation aus dem entsprechenden Lösungsmittel liefert in allen Fällen dunkelgrüne Kristalle.

Tabelle 4 enthält die notwendigen experimentellen Daten sowie Ausbeute und Schmelzpunkte, Tabelle 5 die spektroskopischen Angaben, Tabelle 6 die systematischen Namen.

*4-Chlor-5-(3-chloranilino)-2-dicyanmethylen-cyclopent-4-en-1,3-dion (12 a)*

0,3 g (1,3 mmol) **2** und 0,3 g (2,6 mmol) 3-Chloranilin werden in 10 ml Benzol 3 min zum Sieden erhitzt. Aus Chlorbenzol rote Kristalle vom Schmp. 253 °C, Ausb.: 0,4 g (95% d. Th.).  $C_{14}H_5Cl_2N_3O_2$  (318,1).

$^1H$ -NMR (*DMSO*): 7,25—7,55 (m, arom. H), 10,25 ppm (s, NH).

IR (KBr): 3 240, 2 250, 1 740, 1 690, 1 635, 1 550  $cm^{-1}$ .

UV (*MeOH*):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 241 (4,16), 264 (4,16), 358 (4,17), und 456 nm (3,97).

MS:  $m/e$  = 317 ( $M^+$ ).

*4-Chloro-5-(3,4-dichloranilino)-2-dicyanmethylen-4-cyclopenten-1,3-dion (12 b)*

0,4 g (1,8 mmol) **2** werden in 10 ml Benzol erhitzt, bei 50 °C fügt man in Portionen 1,2 g (7,4 mmol) 3,4-Dichlor-anilin zu und erhitzt 10 min zum Sieden, wobei ein roter Niederschlag ausfällt. Ausb.: 0,3 g (48% d. Th.), rote Kristalle aus Chlorbenzol vom Schmp. 265 °C.  $C_{14}H_4Cl_3N_3O_2$  (352,5).

UV (*MeOH*):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 264 (4,47), 351 (4,29) und 454 nm (4,05).

$^1H$ -NMR (*DMSO*): 7,15—7,65 (arom. H), 7,75 ppm (NH).

IR (KBr): 3 280, 2 260, 1 705, 1 755  $cm^{-1}$ .

*4-Chlor-5-(N-2-cyanoethyl-N-phenyl-amino)-2-dicyan-methylen-cyclopent-4-en-1,3-dion (13)*

0,4 g (1,7 mmol) **2** und 1,1 g (7,5 mmol) *N*-Cyanethylanilin werden in 10 ml Ethanol 5 min zum Sieden erhitzt. Danach stellt man für 1 h in Eis und saugt ab. Aus Isopropanol rote Kristalle von Schmp. 157 °C, Ausb.: 0,5 g (83% d. Th.).  $C_{17}H_9ClN_4O_2$  (336,7).

$^1H$ -NMR (*DMSO*): 2,9 (t, N-CH<sub>2</sub>), 4,50 (t, NC-CH<sub>2</sub>), 7,42 ppm (s, 5 arom. H).

IR (KBr): 2 250, 1 745, 1 690, 1 635, 1 600, 1 550, 1 500  $cm^{-1}$ .

UV ( $CH_2Cl_2$ ):  $\lambda_{max}$  ( $lg \epsilon$ ) = 281 (4,03), 362 (4,14) und 474 nm (3,99).

MS:  $m/e$  = 336 ( $M^+$ ).

*4-Anilino-5-(N-2-cyanoethyl-N-phenyl-amino)-2-dicyan-methylen-cyclopent-4-en-1,3-dion (14)*

0,4 g (1,2 mmol) **13** und 0,2 g (2,4 mmol) Anilin werden in 10 ml *MeOH* 5 min zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt. Aus Ethanol dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 245 °C, Ausb.: 0,3 g (65% d. Th.).  $C_{23}H_{15}N_5O_2$  (393,4).

Tabelle 4. Daten zur Darstellung der Verbindungen 11 a—p

Verb.	Lösungs- mittel	Reaktions- zeit in min	Umkristall. aus	Ausb. in % d. Th.	Schmp. °C	Summen- formel*	Mol- masse
a	Benzol	15	Chlorbenzol	92	244	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	340,3
b	Benzol	15	Methanol	48	210	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	368,4
c	Benzol	5	Ethanol	46	257	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	368,4
d	Benzol	15	<i>n</i> -Butanol	71	255	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	396,4
e	Benzol	15	<i>n</i> -Butanol	60	209	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	400,4
f	Benzol	5	<i>n</i> -Butanol	58	245	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	400,4
g	Eisessig	5	<i>n</i> -Butanol	71	243	C <sub>24</sub> H <sub>20</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	428,4
h	Benzol	10	Ethanol	70	249	C <sub>22</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	476,3
i	<i>n</i> -Butanol	15	Eisessig	40	300	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	460,3
j	Benzol	10	Chlorbenzol	57	280	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	409,2
k	Eisessig	20	Eisessig	70	227	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	409,2
l	Eisessig	20	<i>n</i> -Butanol	83	291	C <sub>20</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	478,1
m	Eisessig	20	Chlorbenzol	71	279	C <sub>20</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	478,1
n	Eisessig	10	<i>n</i> -Butanol	48	300	C <sub>20</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	498,1
o	Dimethylform- amid	5	—	95	300	C <sub>20</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	430,3
p	Ethanol	60	Eisessig	62	226	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	368,4

\* Die Elementaranalysen (C, H, N, Cl, Br) stimmten innerhalb der Fehlergrenzen mit den berechneten Werten überein.

Tabelle 5. Spektroskopische Daten der Verbindungen 11 a–p

Verb.	IR (KBr)	$\delta$ , ppm	$^1\text{H-NMR}$ (d <sup>6</sup> -DMSO)	UV-VIS (a: $\text{CH}_3\text{OH}$ , b: $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , c: DMF)
	$\text{cm}^{-1}$			nm (lg $\epsilon$ )
a	3290, 2240, 1710, 1645, 1600, 1520	6,70–7,20 (arom. H), 10,4 (NH)		306 (4,10), 421 (4,02), 553 (4,46)
b	3290, 2240, 1725, 1650, 1615, 1595	2,00 (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 9,86 (s, 2 NH), 6,45–7,10 (arom. H)		296 (4,09), 413 (4,06), 547 (4,49)
c	3250, 2220, 1700, 1640	2,05 (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 6,5–6,9 (arom. H), 10,05 (NH)		267 (4,12), 313 (4,14), 426 (3,99), 562 (4,45)
d	3290, 2240, 1720, 1645, 1615, 1595	—		—
e	3330, 3200, 2240, 1700, 1630, 1600, 1515	3,73 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 6,60–7,40 (m, arom. H), 10,35 (s, 2 NH)		269 (4,23), 424 (4,03), 556 (4,43)
f	3230, 2220, 1700, 1650, 1630	3,65 (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 6,45–6,85 (m, arom. H), 10,2 (s, 2 NH)		264 (4,39), 326 (4,15), 435 (4,01), 574 (4,48)
g	3320, 2230, 1700, 1630	2,05 (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 3,68 (s, 2 $\text{OCH}_3$ ), 6,33–6,85 (m, arom. H), 10,45 (s, 2 NH)		422 (4,03), 560 (4,46)
h	3240, 2230, 1670	6,85–7,25 (m, arom. H), 10,4 (s, 2 NH)		265 (4,51), 292 (4,21), 412 (4,04), 541 (4,47)
i	3340, 3100, 2250, 1670, 1620, 1595	6,00–7,70 (m, arom. H), 11,70 (s, 2 OH), 12,53 (s, 2 OH)		291 (4,29), 427 (4,11), 551 (4,46)
j	3290, 2230, 1720, 1665, 1640	6,6–7,15 (m, arom. H), 10,35 (s, 2 NH)		264 (4,31), 303 (4,21), 419 (4,04), 553 (4,51)
k	3300, 2210, 1715, 1660	6,51–7,36 (arom. H), 10,63 (s, 2 NH)		—
l	3340, 3250, 2240, 1670, 1645, 1595	6,50–7,60 (m, arom. H), 10,67 (s, 2 NH)		298 (4,10), 412 (4,04), 541 (4,48)
m	3350, 3260, 2250, 1725, 1645, 1620, 1585	6,60–7,20 (arom. H), 10,70 (s, 2 NH)		295 (4,08), 410 (4,14), 533 (4,52)
n	3240, 2240, 1725, 1670, 1645, 1595	6,45–7,40 (arom. H), 10,50 (s, 2 NH)		271 (4,36), 420 (4,11), 550 (4,53)
o	3340, 3120, 2250, 1725, 1670, 1640, 1615	6,75–8,10 (arom. H), 10,90 (s, 2 NH)		482 (4,39), 589 (4,51)
p	2230, 1705, 1660, 1590	3,62 (s, 2 $\text{CH}_3$ ), 6,00–7,10 (arom. H)		265 (4,35), 360 (4,02), 4,58 (4,10), 588 (4,41)

Tabelle 6. Systematische Namen der Verbindungen **11 a—p**


---

a	4,5-Dianilino-2-dicyanmethylen-cyclopent-4-en-1,3-dion
b	4,5-Bis-(2-methylanilino)-
c	4,5-Bis-(4-methylanilino)-
d	4,5-Bis-(2,4-dimethylanilino)-
e	4,5-Bis-(2-methoxyanilino)-
f	4,5-Bis-(4-methoxyanilino)-
g	4,5-Bis-(4-methoxy-2-methyl-anilino)-
h	4,5-Bis-(3-trifluormethylanilino)-
i	<i>N</i> -[2-(4-Carboxy-3-hydroxyanilino)-4-dicyanmethylen-3,5-dioxo-cyclopent-1-enyl]-4-aminosalizylsäure
j	4,5-Bis-(4-chloranilino)-2-dicyanmethylen-cyclopent-4-en-1,3-dion
k	4,5-Bis-(3-chloranilino)-
l	4,5-Bis-(3,4-dichloranilino)-
m	4,5-Bis-(3,5-dichloranilino)-
n	4,5-Bis-(4-bromanilino)-
o	4,5-Bis-(4-nitroanilino)-
p	4,5-Bis-( <i>N</i> -methyl- <i>N</i> -phenyl-amino)-

<sup>1</sup>H-NMR (*DMSO*): 2,90 (t, N-CH<sub>2</sub>), 4,50 (t, NC-CH<sub>2</sub>), 6,35—7,20 (m, 10 aromat. H), 10,55 ppm (s, NH).

IR (KBr): 3320, 2230, 1710, 1655, 1630, 1600, 1520 cm<sup>-1</sup>.

UV (*MeOH*): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 279 (4,29), 427 (4,10), 563 nm (4,49).

*4-Chlor-2-dicyanmethylen-5-[4-(*N,N*-dimethylamino)-phenyl]-cyclopent-4-en-1,3-dion (15)*

0,4 g (1,7 mmol) **2** und 0,3 g (2,4 mmol) *N,N*-Dimethylanilin werden in 10 ml Benzol 5 min zum Sieden erhitzt. Danach stellt man für 2 h in Eis und saugt ab. Der Niederschlag wird mit Wasser/Ethanol gewaschen. Aus Ethanol dunkelgrüne Kristalle vom Schmp. 223 °C (Zers.), Ausb.: 0,2 g (36% d. Th.). C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (311,7).

<sup>1</sup>H-NMR (*DMSO*): 3,05 (s, N-CH<sub>3</sub>), 7,25—7,70 ppm (m, aromat. H).

IR (KBr): 2260, 1735, 1690, 1610, 1550, 1485 cm<sup>-1</sup>.

MS: *m/e* = 311 (*M*<sup>+</sup>).

### Literatur

- <sup>1</sup> West R., Niu J., in: Nonbenzoid Aromatics (*Snyder J. P.*, Hrsg.). New York: Academic Press. 1969.
- <sup>2</sup> *Fatiadi A. J.*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 2586 (1978); J. Org. Chem. **45**, 1338 (1980); Synthesis **1978**, 165.
- <sup>3</sup> *Seitz G.*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **28**, 804 (1980).
- <sup>4</sup> *Zincke Th., Rohde A.*, Liebigs Ann. Chem. **299**, 377 (1898).
- <sup>5</sup> *Roedig A., Hörnig L.*, Chem. Ber. **88**, 2003 (1955).
- <sup>6</sup> *McBee E. T., Roberts C. W., Dinbergs K.*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 489 (1956).
- <sup>7</sup> *Seitz G., Braun H.*, Arch. Pharm. **309**, 34 (1976).
- <sup>8</sup> *Roedig A., Ziegler H.*, Chem. Ber. **94**, 1800 (1961).

- <sup>9</sup> *Grohe K., Kaspers H., Scheinpflug H.*, Bayer AG, Ger. Offen. 2 140 737 (1973), Chem. Abstr. **78**, 124 250 (1973); *Grohe K., Frohberger P. E., Scheinpflug H.*, Bayer AG, Ger. Offen. 2 248 819 (1974), Chem. Abstr. **81**, 25186 (1974).
- <sup>10</sup> *Kawada H., Hayashi S., Kasugai A., Shigematsu T.*, Japan Pat. 7779022 (1977), Chem. Abstr. **88**, 1597 (1978).
- <sup>11</sup> *Wolfbeis O. S.*, Monatsh. Chem. **112**, 369 (1981).
- <sup>12</sup> *Shigematsu T., Zomita M., Shibahara T., Inoue K.*, Japan Pat. 7783626 (1977), Chem. Abstr. **88**, 6414 (1978).
- <sup>13</sup> *Iwataki I., Shibuya M., Nakata A., Mizuno M.*, Japan Pat. 78111039 (1978), Chem. Abstr. **90**, 54645 (1979); Japan Pat. 78101336 (1978), Chem. Abstr. **90**, 86852 (1979).
- <sup>14</sup> *Fenske D., Becher H. J.*, Chem. Ber. **108**, 2115 (1975).
- <sup>15</sup> *Junek H., Sterk H.*, Tetrahedron Lett. **1968**, 4309.
- <sup>16</sup> *Chatterjee S.*, Science **157**, 314 (1967).
- <sup>17</sup> *Hünig S., Quast H.*, Liebigs Ann. Chem. **711**, 139 (1968).
- <sup>18</sup> *Wheland R. C., Gillson J. L.*, J. Amer. Chem. Soc. **98**, 3916 (1976).
- <sup>19</sup> *Barlow W. A., Davies G. R., Goodings E. P., Hand R. L., Rhodes M.*, Mol. Cryst. Liq. Cryst. **33**, 123 (1976).
- <sup>20</sup> *Junek H., Hermetter A., Fischer-Colbrie H., Wittmer-Metz M., Braun A. M.*, Chem. Ber. **109**, 1787 (1976).
- <sup>21</sup> *Seitz G., Klein W.*, Arch. Pharm. **305**, 683 (1972).
- <sup>22</sup> *Aigner H., Junek H., Sterk H.*, Monatsh. Chem. **101**, 1145 (1970); *Junek H., Aigner H., Fischer-Colbrie H.*, Monatsh. Chem. **103**, 639 (1972); *Fischer-Colbrie H., Aigner H., Junek H.*, Monatsh. Chem. **106**, 743 (1975); *Junek H., Fischer-Colbrie H., Sterk H.*, Chem. Ber. **110**, 2276 (1977).
- <sup>23</sup> *Junek H., Hermetter A., Fischer-Colbrie H., Aigner H.*, Tetrahedron Lett. **1973**, 2939.
- <sup>24</sup> *Junek H., Fischer-Colbrie H., Hermetter A.*, Z. Naturforsch. **32 b**, 898 (1977).
- <sup>25</sup> *Rys P., Zollinger H.*, Leitfaden der Farbstoffchemie. Weinheim: Verlag Chemie. 1976.
- <sup>26</sup> *Knothe L., Prinzbach H., Fritz H.*, Liebigs Ann. Chem. **1977**, 687.