

SYNTHESEN MIT NITRILEN, 19. MITT.: DIE PARTIELLE RETRO-MICHAEL-ADDITION VON
TETRACYANÄTHYLEN AN INDANDION-1,3.

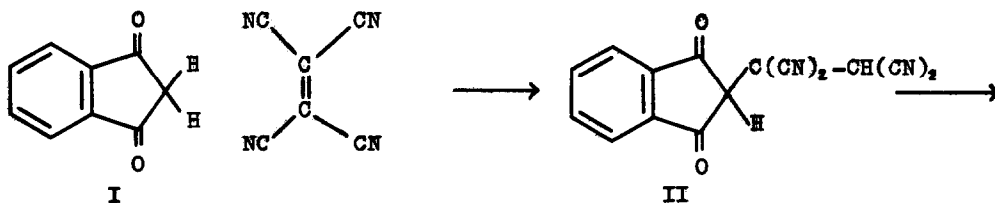
H. Junek und H. Sterk

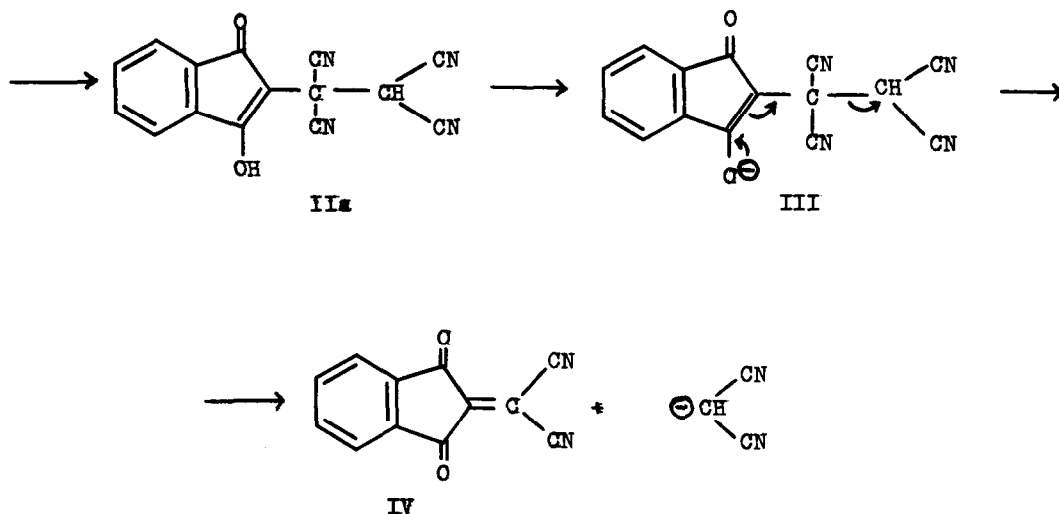
Institut für Organische und Pharm. Chemie der Universität Graz, Österreich

(Received in Germany 24 June 1968; received in UK for publication 8 July 1968)

Chatterjee(1) berichtete vor kurzem über die Umsetzung von 1,2,3-Indantrion mit Malonitril, wobei das 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion(IV) erhalten wird. Die starke Elektronenaffinität der Verbindung IV befähigt sie zur Bildung von Dien-Addukten und Charge-Transfer-Komplexen.

Unsere Versuche beschäftigten sich mit der Reaktion von Tetracyanäthylen(TCÄ) und cyclischen Ketonen. So reagiert Indandion-1,3(I) mit TCÄ in äthanolischer Lösung sehr rasch zu einem gelblich gefärbten Produkt, dessen Zusammensetzung jedoch nicht dem erwarteten Addukt II bzw. IIa entspricht, sondern das 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion(IV) darstellt. Über eine deprotonierte Form III kann die Ablösung eines Malonitril-Anions angenommen werden, wodurch im Sinne einer Retro-Michael-Addition(2) IV entstanden ist. Auch aus 1,2,3-Indantrion und TCÄ wird IV erhalten, welches in allen Eigenschaften mit dem Präparat nach Chatterjee(1) identisch ist. Somit ist in der Reaktion von Indandion-1,3 mit TCÄ ein bemerkenswerter Unterschied gegenüber dem ähnlich gebauten 4-Hydroxycumarin festzustellen, welches mit TCÄ reine Additionsverbindungen gibt(3).





2-Dicyanomethylen-1,3-indandion(IV)(1).

1g Indandion-1,3 und 1 g TCÄ werden in 40 ml Äthanol 30 Min. gerührt. Die Reaktion setzt bei Zimmertemperatur ein und aus der dunkel gefärbten Lösung scheiden sich gelbliche Kristalle ab. Ausb.: 1,2g. Gelbliche Plättchen aus Dioxan vom Schmp. 281°.

$C_{12}H_4N_2O_2$. Ber. C 69,23, H 1,94, N 13,46.

Gef. C 69,30, H 2,04, N 13,42.

IR(in KBr): CN 2220 cm^{-1} , C=O 1750, 1730 und 1700 cm^{-1} , C=C 1680 cm^{-1} .

NMR: arom. Protonen 8,2 τ .

Literatur

- (1) Suprabhat Chatterjee, 153. Meeting Am. Chem. Soc. 1967; siehe auch Science 157, 314 (1967).
- (2) J. W. Van Dyke, Jr. und H. R. Snyder, J. Org. Chem. 27, 3888 (1962).
- (3) H. Junek, Mh. Chem. 96, 1422 (1965).