

MEROCYANINE DES CYANMETHYLENINDANDIONS, SYNTHESSEN MIT NITRILEN XXXV.

Hans Junek, Albin Hermetter, Herwig Fischer-Colbrie und Hans Aigner

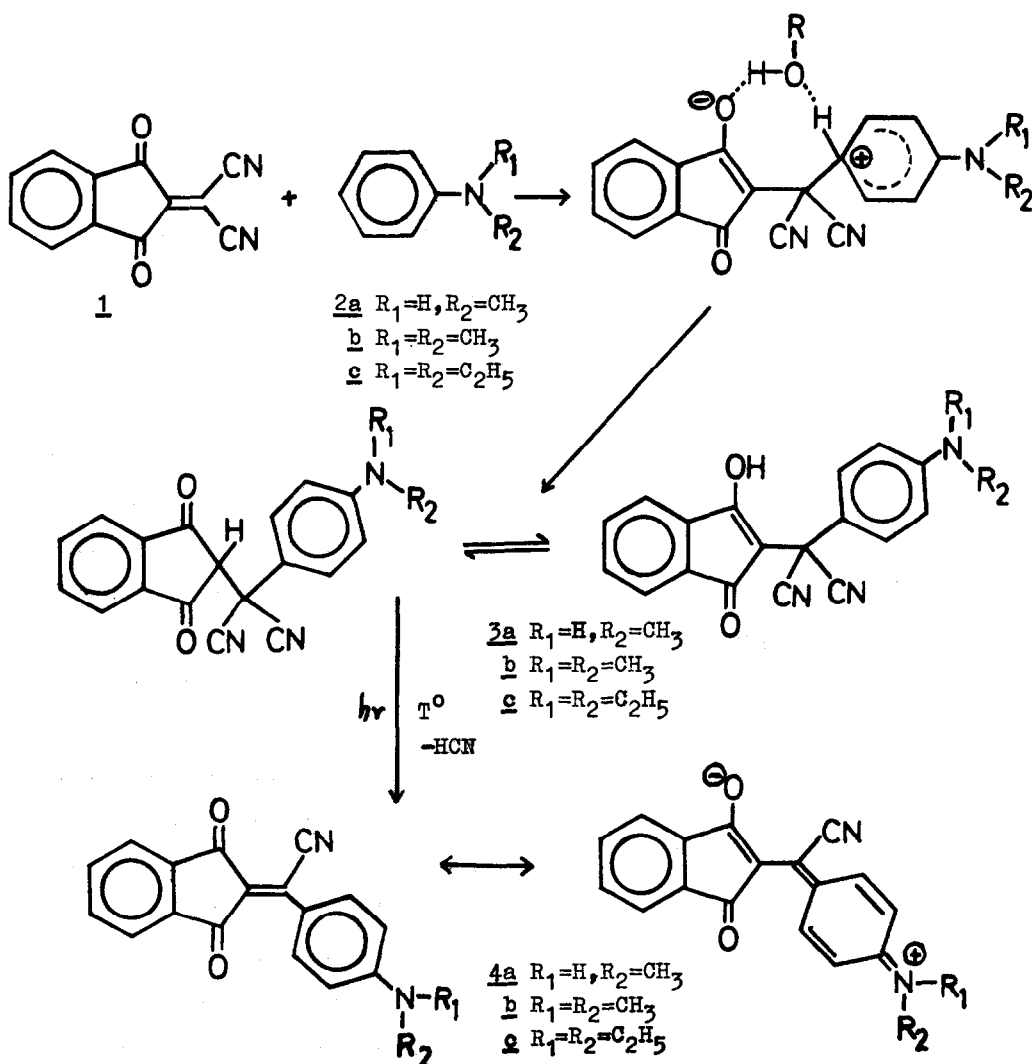
Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Österreich

(Received in Germany 7 June 1973; received in UK for publication 25 June 1973)

2-Dicyanmethylen-1,3-indandion 1 eignet sich in vielfältiger Weise zu Reaktionen mit der Carbonyl- bzw. Nitrilgruppe, wobei man zu neuen, tiefgefärbten Verbindungen gelangt. So ist von Junek und Mit.^{1,2} gezeigt worden, dass nach Umwandlung einer Carbonylfunktion in 1 in ein entsprechendes Phenylhydrazon, tief blau bis grün gefärbte Vertreter polarer 1,3-Diene entstehen (λ max 520-620 nm, ϵ 5800)¹. Aus 1 und aromatischen Aminen jedoch lassen sich durch nucleophile Substitution im Sinne einer Amin-HCN-Austauschreaktion Carbonylfarbstoffe aus der Reihe der unsymmetrischen Indigoide² synthetisieren, die gelbe bis rote Ausfärbungen ergeben (λ max 370-450 nm, ϵ 27000). Als weitere Reaktion soll nun die Umsetzung von 1 mit N-Alkylanilinen (2a-c) beschrieben werden. In äthanolischer Lösung entstehen unter milden Reaktionsbedingungen (60-80°, 1 Std.) die gelb gefärbten p-Alkylaminophenyl(1,3-dioxo-2-indanyl)malonitrile 3a-c³. Die Bildung dieser Addukte ist lösungsmittelabhängig. Mit aprotischen Solventien wie Tetrahydrofuran oder Dioxan wird bei der Reaktion von 1 und 2 zuerst eine blaugrüne Färbung beobachtet, welche auf eine intermediäre Bildung eines charge-transfer-Komplexes schließen läßt. Daraus wird erst nach mehreren Stunden das Addukt 3 in geringer Ausbeute erhalten. In CH₃CN kann ebenfalls 3 dargestellt werden, und mit fortschreitender Reaktionsdauer wird nach dem Verschwinden der blaugrünen Ausgangsfärbung durch das Entstehen von Nebenprodukten der Reaktionsverlauf komplexer. Dagegen wird in protischen Lösungsmitteln (Äthanol, Isopropanol, Eisessig) die Bildung eines primären Ladungsübertragungskomplexes nicht beobachtet; es entstehen sofort ohne Verfärbung die Addukte 3a-c in 60-70% Ausb. Es kann daher angenommen werden, daß im Übergangszustand eine Wechselwirkung zwischen 1 und 2 sowie dem Lösungsmittel

in der Weise eintritt, daß der Protonenübergang zwischen Amin und der Carbonylfunktion durch das dazu befähigte Solvens begünstigt wird.

Die HCN-Eliminierung von **3** zu **4** kann sowohl thermisch durch Erhitzen in Eisessig oder Butanol über 100° , als auch durch Photolyse einer methanolischen Lösung von **3** erfolgen. Ohne die Zwischenprodukte **3** isolieren zu müssen, können die rotviolett gefärbten Alkylaminophenyl-1,3-dioxo-2-indanylidene-acetonitrile **4** direkt aus **1** und **2** photolytisch oder thermisch (Eisessig, 110° , Ausb. 60-75 % d. Th.) synthetisiert werden.

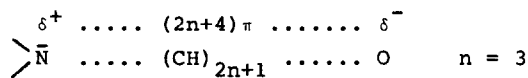


Tab. 1

Angaben zu den Elektronenspektren, IR- und NMR-Spektren von 3a-c und 4a-c

	Elektronenspektren in CH ₃ OH		IR-Spektren KBr cm ⁻¹	¹ H-NMR-Spektren CDCl ₃ δ-Werte in ppm		
	λ max (nm)	ε				
<u>3a</u>	250	39600	1710, 1740 C=O	2,6 CH ₃	5,4 NH,CH	6,3-8,0 Aromat
	405	2060	1600 Aromat			
<u>b</u>	264	40200	1710, 1745 C=O	2,9 CH ₃	3,8 CH	7,0(AA'BB') u.
	410	2200	1600 Aromat			7,9 Aromat
<u>c</u>	252	54300	1710, 1740 C=O			
	405	2970	1600 Aromat			
<u>4a</u>	250	30200	1700 C=O	2,9 CH ₃	6,6-7,9 Aromat	
	557	31900				
<u>b</u>	256	20600	1670 C=O	3,2 CH ₃	6,6-8,2 Aromat	
	565	38500				
<u>c</u>	252	34000	1670 C=O	1,3(t)CH ₃	3,5(q)CH ₂	6,6-8,2
	578	48700				Aromat

Nach Dähne⁴ entsprechen die Indanylidenderivate 4a-c Polymethinen im Sinne von Merocyaninen der allgemeinen Formel:



Es liegt ein Polymethinsystem mit 7 Methingruppen und 10π Elektronen vor. Der Anteil von polaren Grenzstrukturen, wie es im Formelbild angedeutet ist, kommt auch in einer durchgeführten HMO-Rechnung klar zum Ausdruck, die Annahme eines p-chinoiden Anilinrestes ist dadurch gerechtfertigt. Im Gegensatz zu den gelblich gefärbten Addukten 3a-c sind die Endprodukte 4a-c blauviolette Verbindungen mit roter bis violetter Lösungsfarbe, je nach der Polarität des Lösungsmittels. Die zu beobachtende Solvatochromie spricht ebenfalls für den Merocyanincharakter. Tab. 1 enthält Angaben zu den Elektronenspektren sowie die der IR- und NMR-Spektren.

Die Werte der Elementaranalysen entsprechen den angegebenen Strukturen. Weitere Untersuchungen über den Reaktionsmechanismus, den Photolysevorgang und die Solvatochromie unter Heranziehung zusätzlicher Beispiele sind im Gange und sollen in einer ausführlichen Publikation aufscheinen.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich sei für die Bereitstellung von Mitteln für den Sach- und Personalaufwand gedankt.

Literatur

- 1) H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner und A.M. Braun, *Helv. Chim. Acta* 55, 1459 (1972).
- 2) H. Junek, H. Aigner und H. Fischer-Colbrie, *Mh. Chem.* 103, 639 (1972).
- 3) H. Aigner, Dissertation Universität Graz, 1970.
- 4) S. Dähne, *Z. Chem.* 5, 444 (1965); *Theor. Chim. Acta (Berlin)* 3, 1 (1965).
- 5) Z. Rappoport und D. Ladkani, *J. Chem. Soc. (Perkin Transactions II)* im Druck. Die genannten Autoren beschreiben in der sich hauptsächlich mit der Kinetik des Amin-HCN-Austausches zwischen 1 und Aminen sich beschaffenden Arbeit auch einige Versuche zur Darstellung von 3a-b sowie 4a-b. Da es ihnen jedoch nicht gelungen ist, einheitliche Produkte zu erhalten, ergibt sich vor allem in den spektralen Daten keine Übereinstimmung mit unseren Angaben.