

Arch. Pharm. (Weinheim) 314, 61–65 (1980)

Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure-imid-derivate<sup>1)</sup>Richard Neidlein\* und Rolf Gartner<sup>2)</sup>

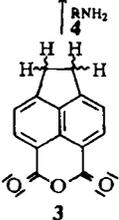
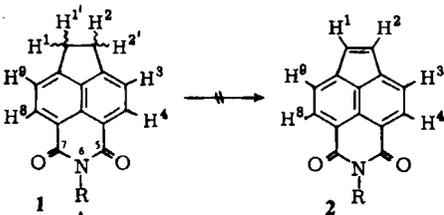
Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg  
Eingegangen am 4. März 1980

Es wird über die Darstellung der Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure-imid-derivate **1a–1i** berichtet, die jedoch nicht in die erwünschten Acenaphthylen-5,6-dicarbonsäure-imid-derivate **2a–2i** durch Oxidation überführt werden konnten; aus dem tetracyclischen Acenaphthylenderivat **5** – ein 14- $\pi$ -elektronisches Pseudohydroxyphenalenon – konnte mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin das violett-schwarze Hydrazone **6** erhalten werden.

Derivatives of 2*H*-Indeno[6,7,1-*def*]isoquinoline

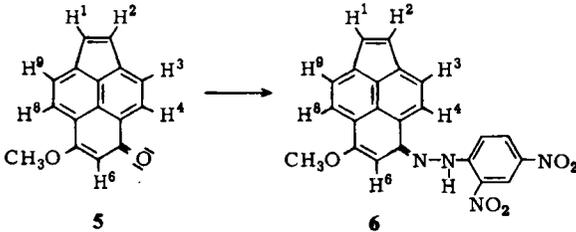
The synthesis of the derivatives **1a–1i** of 1,3,6,7-tetrahydro-2*H*-indeno[6,7,1-*def*]isoquinoline-1,3-dione is reported. It was impossible to oxidize these compounds to the 1,3-dihydro derivatives **2a–2i**. The carbocyclic analogue, 7-methoxy-5*H*-cyclopenta[*ed*]phenalen-5-one (**5**), reacts with 2,4-dinitrophenylhydrazine to yield the hydrazone **6**.

In Fortführung unserer Untersuchungen über chemische Reaktivitäten, physikalische und pharmakologische Eigenschaften bisher unbekannter mehrcyclischer sowie monocyclischer, einfacher und überbrückter Annulene<sup>1–12)</sup> beschäftigten wir uns auch mit einfachen Oxidationsversuchen von Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure-imid-abkömmlingen **1** zu den entsprechenden Acenaphthylen-5,6-dicarbonsäure-imid-derivaten **2**, da diese möglicherweise im Bereich der Farbstoffchemie auch eine gewisse Bedeutung haben könnten aufgrund von Erfahrungen mit verwandten Verbindungen und Molekülsystemen, die erhebliche Fluoreszenzeigenschaften<sup>13)</sup> zeigen.



- 1a/4a:** R = H  
**1b/4b:** R = CH<sub>3</sub>  
**1c/4c:** R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
**1d/4d:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**1e/4e:** R =  $\beta$ -Naphthyl  
**1f/4f:** R = *p*-NO<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
**1g/4g:** R = *p*-(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>-C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>  
**1h/4h:** R = NH<sub>2</sub>  
**1i/4i:** R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-NH

Im folgenden soll zunächst über die Darstellung der Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-imide **1a–1i** berichtet werden: das Acenaphthen-5.6-dicarbonsäureanhydrid – zugänglich durch Oxidation des 7-Hydroxy-5*H*-cyclopenta(cd)phenalen-5-ons<sup>2,12)</sup> mit  $\text{KMnO}_4$ <sup>13–17)</sup> – wurde mit den entsprechenden Aminen entweder in wäßriger Lösung oder in Eisessig in glatter Reaktion und meistens in guten Ausbeuten zu den Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-imiden **1a–1i** umgesetzt. Eine Überführung von **1a–1i** in die erwünschten Acenaphthylen-5.6-dicarbonsäure-imide **2a–2i** – also die Einführung einer Doppelbindung zwischen C-1 und C-2 – war jedoch bisher durch keine Oxidationsmethode möglich.



Die chemische Reaktivität des 7-Methoxy-5*H*-cyclopenta(cd)-phenalens **5** gegenüber N- sowie C-Nucleophilen ist im Vergleich zum entsprechenden Monomethylether des Hydroxyphenalenons<sup>18,19)</sup> deutlich verringert, und als erfolgreiches Beispiel unter zahlreichen negativ verlaufenen Reaktionen soll die Umsetzung von **5** mit 2.4-Dinitrophenyl-hydrazin zum violett-schwarzen Hydrazon **6** erwähnt werden. Über andere unerwartete Untersuchungsergebnisse haben wir kürzlich an anderer Stelle berichtet<sup>3,12)</sup>.

Der BASF Aktiengesellschaft, dem Verband der Chemischen Industrie – Fonds der Chemie – sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Massenspektren, den Herren Dipl.-Chem. W. Kramer und Dipl.-Chem. G. Schäfer für die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, Herrn D. Holzmann und Frau B. Weingärtner für die IR- und UV-Spektren sowie für die C-H-N-Elementaranalysen, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien.

## Experimenteller Teil

*Schmp.*: nicht korr., Schmelzpunktmikroskop Reichert, Wien. – *Massenspektren*: Varian MAT 311 A. – *<sup>1</sup>H-NMR-Spektren*: Varian T-60-A und Bruker HX 90 E. – *IR-Spektren*: Perkin-Elmer 177 und 325. – *UV-Spektren*: DMR 10 Carl Zeiss, Oberkochen. Die *Elementaranalysen* wurden mit einem automatisch arbeitenden C,H,N-Analysator der Firma Heraeus, Hanau, ausgeführt. Für sc Trennungen wurde Kieselgel 60 „Merck“ (Korngröße 0.063 – 0.200 mm), für die Dickschichtchromatographie Dickschichtplatten „Merck“ (20 × 20 cm, 1.75 mm Beschichtung), Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> „Merck“ verwendet.

### Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-imid (**1a**)

Eine Lösung von 448 mg (2 mmol) Acenaphthen-5.6-dicarbonsäureanhydrid (**3**) in 8 ml 25proz. Ammoniaklösung (**4a**) wird unter Erneuerung der letzteren 2 bis 3 h auf dem Wasserbad erhitzt, das Rohprodukt nach Erkalten gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Gelbe Kristalle aus Ethanol; *Schmp.* 189°; *Ausb.* 419.5 mg (94 %). –  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2$  (233.15) *Ber.* C 75.3 H 4.03 N 6.3 *Gef.* C 75.6 H 4.04 N 6.2. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$ (lg  $\epsilon$ ) = 230 (3.86), 350 nm (3.44). – IR (KBr): 1660 und

1695  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 4.30 (s, 4 H, H-1, H-1', H-2, H-2'), 8.05 (m, 4H, Aromaten-H), 9.60 (s, 1 H, N-H). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 223 (53,  $\text{M}^+$ ), 207 (1), 180 (52), 152 (60). –

#### Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-N-methylimid (1b)

Eine Lösung von 448 mg (2 mmol) **3** wird 3 h mit 15 ml 10proz. Methylaminlösung (**4b**) auf dem Wasserbad erhitzt; das Produkt wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Weiß-gelbe Kristalle aus Ethanol; Schmp. 217°; Ausb. 431 mg (91 %). –  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{NO}_2$  (237.16) Ber. C 76.0 H 4.64 N 5.9 Gef. C 75.9 H 4.68 N 5.9. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 234 (3.87), 350 nm (3.44). – IR (KBr): 1650, 1690  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.80 (s, 4 H, H1, H1', H2, H2'), 7.80 (m, 2 H, H-3, H-9), 8.70 (s, 2 H, H-4, H-8), 3.80 (s, 3 H, N-CH<sub>3</sub>). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 237 (100,  $\text{M}^+$ ), 222 (1), 208 (11), 180 (54), 152 (86). –

#### Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-N-ethylimid (1c)

Aus 448 mg (2 mmol) **3** und 15 ml 10proz. Ethylaminlösung (**4c**) durch 3 h Erhitzen analog **1b**. – Weiß-gelbe Kristalle aus Ethanol; Schmp. 217°; Ausb. 442 mg (88 %). –  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (251.17) Ber. C 76.5 H 5.17 N 5.6 Gef. C 76.6 H 5.16 N 5.6. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 236 (3.84), 350 nm (3.42). – IR (KBr): 1650, 1695  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.60 (s, 4 H, H-1, H-1', H-2, H-2'), 7.62 (d,  $J_{3/4}$  = 8 Hz, 2 H, H-3, H-9), 8.50 (d,  $J_{8/9}$  = 8 Hz, 2 H, H-4, H-8), 1.35 (t, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.20 (q, 2 H, –CH<sub>2</sub>–). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 251 (58,  $\text{M}^+$ ), 236 (27), 223 (75), 180 (43), 152 (69). –

#### Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-N-phenylimid (1d)

Eine Lösung von 448 mg (2 mmol) **3** in 20 ml Eisessig wird mit 1 g (11 mmol) Anilin (**4d**) versetzt und 4 h unter Rückflußtemp. erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wird das Produkt mit Wasser gewaschen und getrocknet. Rosafarbene Nadeln aus Ethanol. Schmp. 277°; Ausb. 490 mg (82 %). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (299.22) Ber. C 78.3 H 4.01 N 4.7 Gef. C 77.9 H 4.29 N 3.9. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 245 (3.68), 355 (3.22), 540 nm (3.58). – IR (KBr): 1670, 1680  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.81 (s, 4 H, H-1, H-1', H-2, H-2'), 7.84 (s, 2 H, H-3, H-9), 8.62 (s, 2 H, H-4, H-8), 7.65 (s, 5 H, Phenyl-H). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 299 (2,  $\text{M}^+$ ), 298 (2), 152 (2). –

#### Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-N-naphthylimid (1e)

Aus 448 mg (2 mmol) **3** in 25 ml Eisessig und 500 mg (2 mmol)  $\beta$ -Naphthylamin (**4e**) durch 3stdg. Erhitzen analog **1d**. – Hellgelbe Kristalle aus Ethanol. – Schmp. 245°; Ausb. 360 mg (72 %).  $\text{C}_{24}\text{H}_{16}\text{NO}_2$  (350.6) Ber. C 82.5 H 4.59 N 4.0 Gef. C 81.8 H 4.38 N 3.4. – IR (KBr): 1730, 1780  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.78 (s, 4 H, H-1, H-1', H-2, H-2'), 7.60 (d, 2 H,  $J_{3/4}$  = 5.5 Hz, 2 H, H-3, H-9), 8.42 (d,  $J_{8/5}$  = 5.5 Hz, 2 H, H-4, H-8), 7.75 (s, 7 H, Naphthalin-H). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 224 (42), 180 (89), 152 (58). –

#### Acenaphthen-5.6-dicarbonsäure-N-(p-nitro-phenyl)-imid (1f)

Aus 448 mg (2 mmol) **3** in 25 ml Eisessig und 280 mg (2 mmol) p-Nitro-phenylanilin (**4f**) durch 3stdg. Erhitzen unter Rückflußtemp. analog **1d**. – Gelbe Kristalle aus Ethanol; Schmp. 260° (Zers.), Ausb. 365 mg (53 %). –  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$  (344.22) Ber. C 74.8 H 3.49 N 8.1 Gef. C 74.9 H 3.53 N 8.0. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 (4.0), 370 nm (3.64). – IR (KBr): 1735, 1780  $\text{cm}^{-1}$  (C=O). –  $^1\text{H-NMR}$  (60 MHz,  $\text{D}_6$ -Aceton):  $\delta$  (ppm) = 3.42 (s, 4 H, H-1, H-1', H-2, H-2'), 7.2 (s, 1 H, H-3), 8.7 (s, 2 H, H-4, H-8), 7.45 (s, 1 H, H-9). – MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 344 (23,  $\text{M}^+$ ), 298 (2), 225 (100), 244 (100), 180 (100), 152 (100). –

***N*-(Triphenyl-methyl-benzo)-acenaphthen-5,6-dicarbonsäureimid (1g)**

Aus 448 mg (2 mmol) **3** in 25 ml Eisessig und 520 mg (2 mmol) *p*-Triphenyl-methylanilin (**4g**) durch 3-stdg. Erhitzen unter Rückflußtemp. analog **1a**. Weiß-gelbe Kristalle aus Chloroform. – Schmp. 281°; Ausb. 823 mg (76 %). – C<sub>39</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>2</sub> (541.42) Ber. C 82.5 H 4.79 N 2.6 Gef. C 82.2 H 4.36 N 3.2. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 240 (3.3), 265 (3.3), 355 nm (3.8). – IR (KBr): 1660, 1700 cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS (70 eV): m/e (%) = 541 (100, M<sup>+</sup>), 465 (72), 464 (100), 387 (3), 298 (5). –

***Acenaphthen-5,6-dicarbonsäure-N-amino-imid (1h)***

Eine Lösung von 448 mg (2 mmol) **3** in 15 ml Eisessig wird zum Sieden erhitzt, dazu auf einmal eine heiße Lösung von 520 mg (4 mmol) Hydrazinsulfat (**4h**) und 600 mg (6 mmol) Natriumacetat in 8 ml Wasser gegeben; anschließend wird die Reaktionsmischung noch einige min erhitzt und dann in Wasser gegossen. – Nach dem Erkalten hellgelbe Kristalle; sie werden mit Wasser gewaschen und aus Ethanol umkristallisiert. – Schmp. 229°; Ausb. 316 mg (69 %). – C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (238.15) Ber. C 69.6 H 4.20 N 10.8 Gef. C 68.6 H 4.22 N 10.6. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 244 (3.92), 360 nm (3.44). – IR (KBr): 1645, 1695 (C=O), 3260, 3315 cm<sup>-1</sup> (N–H). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.48 (s, 4 H, H-1, H-1', H-2, H-2'), 7.52 (s, 2 H, H-3, H-9), 8.42 (s, 2 H, H-4, H-8), 7.17 (s, 2 H, NH<sub>2</sub>). – MS (70 eV): m/e (%) = 238 (71, M<sup>+</sup>), 223 (2), 209 (34), 180 (16), 152 (13). –

***N-Anilino-acenaphthen-5,6-dicarbonsäure-imid (1i)***

Eine Lösung von 448 mg (2 mmol) **3** in 15 ml Eisessig wird mit 216 mg (2 mmol) Phenylhydrazin (**4i**) 3 h unter Rückflußtemp. erhitzt. Nach Erkalten der Lösung wird das Reaktionsprodukt mit Wasser gewaschen; aus Ethanol rosafarbene Kristalle. – Schmp. 235° (Zers.); Ausb. 515 mg (82 %). – C<sub>29</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (314.22) Ber. C 75.5 H 3.45 N 8.9 Gef. C 74.8 H 3.73 N 8.8. – UV (CH<sub>3</sub>CN): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 245 (3.94), 352 nm (3.6). – IR (KBr): 1630, 1645 cm<sup>-1</sup> (C=O). – MS (70 eV): m/e (%) = 314 (5, M<sup>+</sup>), 225 (100), 224 (55), 180 (100), 152 (100). –

***7-Methoxy-5-(2,4-dinitrophenylhydrazon)-5H-cyclopenta(cd)phenalen (6)***

Zu einer Lösung von 234 mg (1 mmol) 7-Methoxy-5H-cyclopenta-(cd)phenalen **5**<sup>2,3,12</sup> in 10 ml wasserfreiem Ethanol gibt man 200 mg (1 mmol) 2,4-Dinitro-phenylhydrazin und einige Tropfen konz. Salzsäure. Nach etwa 1 h ist das Hydrazon **6** ausgefallen; es wird mit kaltem Ethanol gewaschen. Violett-schwarze Kristalle; Schmp. 300° (Zers.); Ausb. 80 mg (19 %). – C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> Ber. 414.92 Gef. 414.091 (ms). – UV (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lg ε) = 475 (4.25), 495 (4.25), 530 (4.66), 550 nm (4.64). – IR (KBr): 2930 (CH), 1610 (Aromaten-H), 1590 cm<sup>-1</sup> (C=N). – <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.19 (s, 3 H, O–CH<sub>3</sub>), 5.9 (s, 1 H, N–H), 6.0 (s, 1 H, H-6), 7.0–8.40 (m, 3 H, H-1, H-4, H-8, H-9, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e (%) = 414 (14, M<sup>+</sup>), 400 (6), 367 (4), 354 (6), 337 (4), 247 (6), 175 (36), 150 (8). –

**Literatur**

38. Mitt.: Heterocyclische 12-π- und 14-π-Molekülsysteme, 37. Mitt.: R. Neidlein und L. Sequil-Camargo, Justus Liebig's Ann. Chem. 1979, 1789.
- Dissertation R. Gartner, Heidelberg 1980.
- R. Neidlein und R. Gartner, Arch. Pharm. (Weinheim), 314, 57 (1981).
- R. Neidlein und H. Zeiner, Angew. Chem. 92, 199 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 204 (1980).
- R. Neidlein und W. Kramer, Chem.-Ztg. 102, 454 (1978).

- 6 R. Neidlein und E. Bernhard, *Angew. Chem.* **90**, 395 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 369 (1978).
- 7 R. Neidlein und L. Sequil-Camargo, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1789; *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 965.
- 8 R. Neidlein und E. Bernhard, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 959.
- 9 R. Neidlein und G. Humburg, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 1974.
- 10 R. Neidlein und K. F. Cepera, *Chem. Ber.* **111**, 1824 (1978).
- 11 R. Neidlein und K. F. Cepera, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1978**, 627.
- 12 R. Neidlein und R. Gartner, *Chem. Ber.*, im Druck.
- 13 Dissertation *M. Salzl*, Heidelberg 1978.
- 14 B. M. Trost und R. C. Atkins, *J. Chem. Soc. D* **20**, 1254 (1971).
- 15 A. Bredrik und P. Friedländer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 227 (1908).
- 16 R. Weißberger und O. Kruber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **53**, 1551 (1920).
- 17 R. Gaertner, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 766 (1952).
- 18 S. Hünig und E. Wolff, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **732**, 7 (1970); *Justus Liebigs Ann. Chem.* **732**, 26 (1970).
- 19 S. Hünig und E. Wolff, *Chimia* **22**, 33 (1968).

[Ph 243]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) **314**, 65–71 (1980)

## Heterocyclisch substituierte Antipyrin-Derivate, 1. Mitt.

### Neue Bi-pyrazolone

Hans-Dietrich Stachel\* und Gerhard Papenberg<sup>1)</sup>

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München, Sophienstr. 10, D 8000 München 2

Eingegangen am 17. März 1980

---

Es wird die Herstellung der isomeren Bipyrazolone **10b** und **12b** sowie von deren Derivaten **10a**, **11**, **12a** und **14**, ausgehend von Antipyröylketenacetal (**1**) und Antipyröyllessigester (**8**) beschrieben. An Hand der Spektren wird die Tautomerie der Bipyrazolone erörtert.

#### Antipyrine Derivative with Heterocyclic Substituents, I: New Bipyrazolones

Starting from antipyröylketene acetal (**1**) and ethyl antipyröylacetate (**8**), the isomeric bipyrazolones **10b** and **12b** as well as their derivatives **10a**, **11**, **12a** and **14** were prepared. The tautomerism of the bipyrazolones is discussed on the basis of their spectra.

---

Phenazon und Aminophenazon haben lösungsvermittelnde Eigenschaften. Es schien daher von Interesse, Verbindungen von potentiell physiologischer Wirkung mit einem Phenazon-Rest zu verknüpfen, der als „eingebauter Lösungsvermittler“ dienen und die Verteilung der Substanzen im Organismus beeinflussen könnte.