

N-substituierte Aminomethylen-tetralone, -indandione und -indanone

Beiträge zur Chemie der Enaminoketone, 6. Mitt.

Von

H. Junek* und W. Remp

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 8. Mai 1972)

Enaminoketones, VI: N-Substituted Aminomethylene-Tetralones, Indandiones and Indanones

The syntheses of aminomethylene-tetrahydronaphthalinones, -indanediones and -indanones are reported. The properties of these enaminoketones as pH-indicators and dyes are discussed. By condensation with amino-pyridines, -pyrimidines or aminopyrazoles naphtho[2,1-*c*][1,6]naphthyridines, benzo[*f*]pyrimido[4,5-*c*]isoquinolines, benzo[*h*]pyrazolo[2,3-*a*]quinazolines, indeno[2,1-*c*][1,6]naphthyridines and indeno[1',2':4,5]pyrido[2,3-*d*]pyrimidines, resp., are formed.

Die Synthese einer Reihe von Enaminoketonen, welche sich vom Aminomethylen-tetrahydronaphthalinon, -indandion bzw. -indanon ableiten, wird beschrieben. Diese Verbindungen haben die Eigenschaften von pH-Indikatoren und z. T. Farbstoffcharakter. Durch Kondensation mit Amino-pyridinen, -pyrimidinen bzw. Aminopyrazolen werden Naphtho[2,1-*c*][1,6]-naphthyridine, Benzo[*f*]pyrimido[4,5-*c*]isochinoline, Benzo[*h*]pyrazolo[2,3-*a*]chinazoline, Indeno[2,1-*c*][1,6]naphthyridine bzw. Indeno[1',2':4,5]pyrido[2,3-*d*]pyrimidine erhalten.

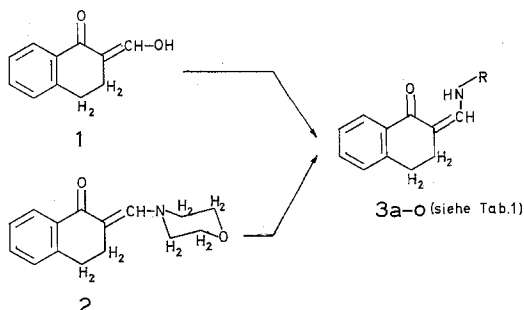
Die Untersuchung der Eigenschaften von β -Enaminoketonen bietet neben vielfältigen Synthesemöglichkeiten neuer Heterocyclensysteme auch den Anreiz, *cis-trans*-Isomerisierungen^{1, 2}, konformative Beweglichkeiten um die C—N-Achse³ sowie Prototropieerscheinungen zu studieren. Diese letztere Eigenschaft, welche als ein Säure—Basen-Indikatoreffekt beobachtbar ist, wurde vor kurzem von Sterk, Remp und Junek⁴ an Aminomethylen-1,2,3,4-tetrahydro-naphthalinonen (3)

* Herrn Dr. Guido Schetty, Ciba-Geigy AG, Basel, zum 60. Geburtstag gewidmet.

nachgewiesen. Zur Darstellung dieser Verbindungen stehen zwei einfache Wege zur Verfügung:

1. Durch Umsetzen der entsprechenden Amine mit dem 2-Hydroxymethylen-tetralon (1), meist in Gegenwart eines Lösungsmittels.

2. Durch „Amin austausch“⁵ des gut kristallisierenden 2-Morpholinomethylen-tetralons (2).

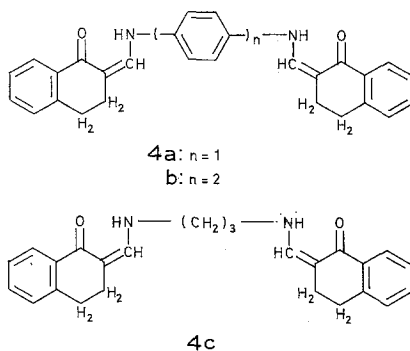


In Tab. 1 sind die Substituenten des Aminstickstoffs (3a—o) zusammengefaßt, wobei 3a—h aromatische Amine, 3i—j Aminochinone, 3k—m Aminoheterocyclen und 3n—o Aminosäuren als Aminkomponente beinhalten. Zum Unterschied von o-Phenylendiamin (in 3a) reagieren p-Phenylendiamin und Benzidin zu den beiden Bisprodukten 4a—b, ebenso verhält sich das 1,3-Diaminopropan, wobei 4c erhalten wird.

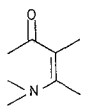
Tabelle 1. Aminkomponenten in den Aminomethylen-tetrahydronaphthalinonen 3a—o

Enaminoketon	Aminkomponente
3 a	o-Phenylendiamin
3 b	o-Aminophenol
3 c	Sulfanilsäure
3 d	p-Anisidin
3 e	p-Aminoazobenzol
3 f	p-Amino-p'-dimethylaminoazobenzol
3 g	6-Aminochrysen
3 h	2-Aminopyrimidin
3 i	2-Amino-anthrachinon
3 j	2-Amino-4-hydroxy-anthrachinon
3 k	3-Amino-4-hydroxycumarin
3 l	5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol
3 m	3-Methyl-2-benzthiazolylden-hydrazin
3 n	Glycin
3 o	Alanin

Die IR-Carbonylabsorptionen der genannten Enaminoketone liegen, bis auf einige Ausnahmen, im Bereich zwischen 1630 und 1640 K (siehe auch exper. Teil). Dies würde den Angaben in der diesbezüglichen

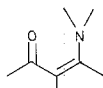


Literatur⁶ folgend, einer *cis*—*s-trans*-Konformation (A) des Enaminoketonstrukturelements entsprechen. Durch den cyclischen Bau des Tetralonrestes ist jedoch eine *s-trans*-Anordnung unmöglich. Da auch die Frequenzen der Doppelbindungsbanden höhere Werte (1590—1600 K) zeigen, als sie von Hünig und Hoch⁷ zur Klassifizierung der Enaminoketone angegeben werden, muß der Aussagewert von IR-Spektren zur Klärung der Stereochemie dieser Verbindungen vorsichtig beurteilt werden.



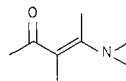
cis-s-trans

A



cis-s-cis

B



trans-s-cis

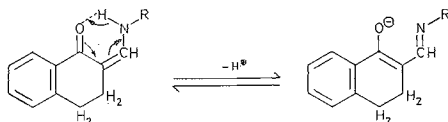
C

Nur bei den Enaminoketonen 3a, e und h sowie 4c liegen die Carbonylabsorptionen zwischen 1645 und 1655 K und entsprechen somit den Erwartungen für eine *trans*—*s-cis*-Form (C).

Zur Beurteilung der Stereochemie dieser Verbindungsklasse ist jedoch auch die pH-abhängige Farbveränderung in Betracht zu ziehen. So ergibt eine Zugabe von NaOH zu den Lösungen von 3a—o sowie 4a—c eine z. T. sehr kräftige Farbvertiefung bzw. einen Farbumschlag. Zusätzlich zu den bereits gemachten Angaben⁴ sind in Tab. 2 einige Derivate näher charakterisiert*.

* Für die Ablösung des Protons ist im Formelbild (S. 436 oben) die Pfeilrichtung umzukehren.

Durch die Annahme einer Doppelbindungswanderung und Deprotonisierung beim Übergang in den alkalischen Bereich entsprechen die Daten der UV-Spektroskopie den durch eine HMO-Rechnung er-



mittelten Anregungsenergien⁴. Damit gewinnt jedoch die durch H-Brücken stabilisierte *cis*—*s-cis*-Konformation **B** an Wahrscheinlichkeit. Bei den Verbindungen **3 b** und **3 e** läßt sich außerdem eine Komplexbildung

Tabelle 2. Farbumschlag einiger Enaminoketone und UV-Absorptionen

Verbindung	$\lambda_{\max}$ (nm) neutral	$\lambda_{\max}$ (nm) alkalisch	Farbumschlag
3 d	410	450	gelb—orange
3 f	475	585	orange—blau
3 m	385	460	gelb—orange
3 n	375	405	gelb—orange
4 a	455	490	orange—rot

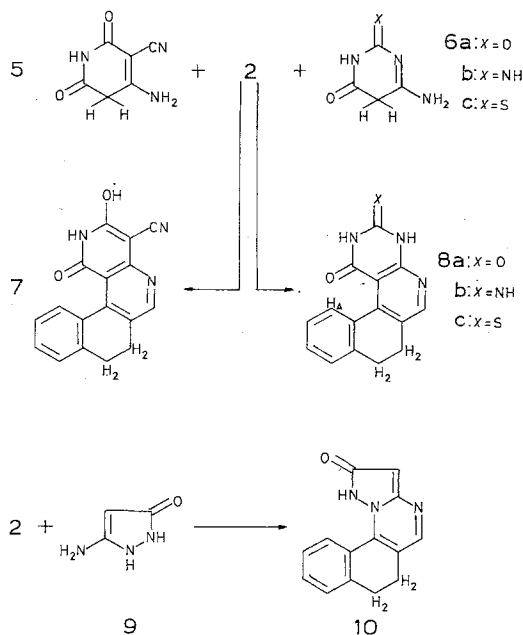
mit Cu, Co, Fe und Pd feststellen. **3 e** und **3 j** zeigen darüber hinaus Farbstoffcharakter mit rotstichig-gelben ($\lambda_{\max}$ 415 nm) bzw. rotstichig-blauen Ausfärbungen ($\lambda_{\max}$ 570 nm) auf Polyester*.

Im folgenden seien die Möglichkeiten aufgezeigt, welche die Enaminoketone vom Typ der Aminomethylen-tetralone zur Synthese von Vierkern-N-Heterocyclen bieten. Unter Ausnützung der Tatsache, daß Enaminoketone bevorzugt mit dem Strukturelement $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{NH}_2)=$ reagieren⁸, wurde **2** mit Glutazincarbonsäurenitril (**5**), 4-Aminouracil (**6a**), 2,4-Diamino-6-hydroxy-pyrimidin (**6b**), 4-Amino-thiouracil (**6c**) und 5-Amino-4-pyrazolin-3-on (**9**) zur Kondensation gebracht. Kurze Reaktionszeiten und gute Ausbeuten kennzeichnen diese Umsetzungen. Ausgehend vom Glutazinderivat **5** wird so ein Hexahydronaphtho-[2,1—c][1,6]-naphthyridin **7** erhalten. Das Modell des Hexahydrobenzo[*f*]-pyrimido[4,5—c]isochinolinindion **8 a** macht den sehr geringen Abstand des einen Carbonylsauerstoffs zum aromatischen Proton H_A deutlich. Dies ist auch im NMR-Spektrum zu beobachten, in welchem

* Die Qualitäten der Farbstoffe entsprechen in ihrer Gesamtheit jedoch nicht allen heutigen technischen Anforderungen. Der Ciba-Geigy AG, Basel, sei für die Durchführung der Prüfungen gedankt.

die Absorption dieses H-Atoms durch die diamagnetische Anisotropie des Sauerstoffs gegenüber den restlichen drei aromatischen Protonen von δ (gegen *TMS*) 7,4 ppm nach 8,25 ppm verschoben wird. **8 b** und **c** stellen die Imino- bzw. Thionoderivate von **8 a** dar.

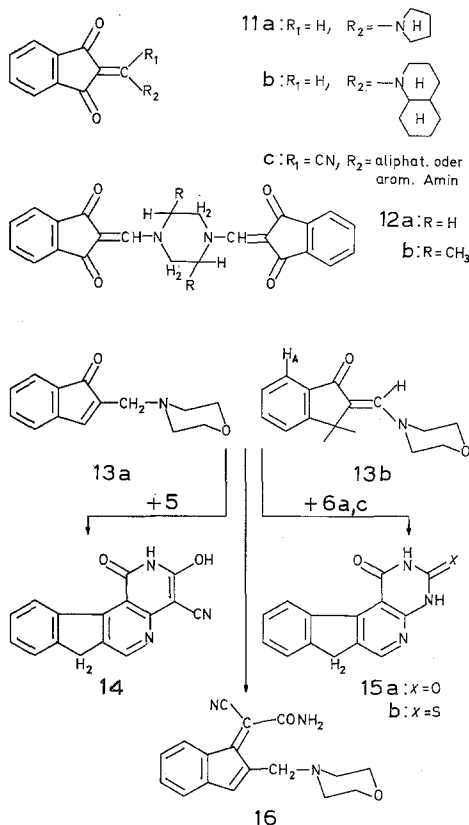
Wie schon in der 2. Mitt. dieser Reihe⁹ angeführt, ist bei der Kondensation von Enaminoketonen mit Amino- bzw. Iminopyrazolonen mit Strukturisomeren zu rechnen. Bei der Umsetzung von **2** mit **9** wird aus-



schließlich das Tetrahydro-benzo[*h*]pyrazolo[2,3-*a*]chinazolinon **10** isoliert, wie das NMR-Spektrum beweist, da das zur Carbonylgruppe α -ständige olef. H-Atom als scharfes Singulett bei δ 6,0 ppm in Erscheinung tritt. Damit ist ein einfacher Zugang zu höher anellierten „azalogen Indolizinen“ aus der Gruppe der Pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine möglich, einem bisher nur sehr wenig bekannten Gebiet der Heterocyclen¹⁰.

Vergleicht man die chemische Reaktivität und Eigenschaften bestimmter Strukturelemente der genannten Aminomethylen-tetralone mit denjenigen der Aminomethylen-indandione bzw. -indanone, so finden sich z. T. beträchtliche Unterschiede. Über die gehinderte Rotation von N-substituierten Aminomethylen-1,3-indandionen **11** wurde bereits berichtet³. Als weitere Vertreter sind noch das Pyrrolidin- und das

Dekahydrochinolinderivat (**11a—b**) dargestellt worden; auch bifunktionelle cyclische Amine sind zu entsprechenden Umsetzungen geeignet und liefern die Bi-indanylidene **12a—b**. In diesem Zusammenhang sei auf die nahe verwandten cyan-substituierten Derivate **11c** verwiesen, welche ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzen¹¹.



Die Indikatoreigenschaften der Enaminoketone **11** sind gegenüber den Vertretern der Tetralonreihe stark herabgesetzt, weiters ist es nicht gelungen, analoge Heterocyclensynthesen durchzuführen.

Aus dem 2-Hydroxymethylen-1-indanon wird durch Kondensation mit Morpholin das Enaminoketon **13** erhalten, welches entsprechend den Daten der NMR-Spektroskopie als 2-Morpholino-methyl-1-indenon (**13a**) vorliegt.

NMR-Spektrum von **13** (100 MHz) in *DMSO*: Das Signal der Methylen-gruppen des Morpholinrestes ist bei δ 4,5 ppm ersichtlich, jenes einer CH_2 -Gruppe bei 4,7 ppm, während der Aromat bei 7,2—7,7 ppm aufscheint. Das

Einstrahlen eines H_2 -Feldes auf die Methylengruppe bei 4,7 ppm führt zur Entkopplung des olefin. H-Atoms, läßt jedoch das Aromatensignal unbeeinflusst. Damit ist nur die Struktur **13 a** vereinbar, da eine dementsprechende Entkopplung bei **13 b** zu einer gleichzeitigen Beeinflussung von H_A führen würde. Weiters müßte in **13 b** ein Nuclear-Overhauser-Effekt des olefin. Protons auf die benachbarten CH_2 -Gruppen des Morpholinrestes zu beobachten sein (siehe dazu Sterk, Junek und Remp³ sowie noch nicht publizierte Ergebnisse von H. Sterk).

Die bereits mehrfach erwähnten Heterocyclensynthesen gelingen mit **13** in sehr guten Ausbeuten. So resultiert durch Umsetzung mit dem Glutazin **5** ein Indeno[2,1-*c*][1,6]-naphthyridin **14**, während man mit den Uracilen **6 a** und **6 c** Indeno[1',2':4,5]pyrido[2,3-*d*]pyrimidine (**15 a—b**) aufbauen kann. Schließlich wurde auch noch die Kondensation von **13** mit Malonsäuredinitril durchgeführt, welche unter Addition des während der Reaktion freiwerdenden Wassers das (2-Morpholinomethyl-1-indenyliden)-cyanacetamid (**16**) gibt.

Herrn Doz. Dr. H. Sterk sei für die Aufnahme und Interpretation der Spektren, dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich für die Bereitstellung des 100 MHz-Kernresonanzgerätes gedankt.

Experimenteller Teil

1. 2-Morpholinomethylen-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**2**)

Man versetzt in der Kälte 5,0 g **1**¹² mit 2,5 g Morpholin; die Masse färbt sich rot und wird nach anfänglicher Erwärmung schnell kristallin. Um das entstehende Reaktionswasser abzdampfen, erhitzt man einige Zeit auf 80—90°. Gelbe Plättchen aus Benzol/Petroläther (*PÄ*); Schmp. 125—126°, Ausb. quantitativ.

$C_{15}H_{17}NO_2$. Ber. C 74,05, H 7,04, N 5,76.

Gef. C 74,17, H 7,03, N 5,90.

IR (in KBr): C=O 1640 K, C=C 1595 K.

2. 2-(*o*-Amino-anilinomethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3 a**)

1,0 g **1** und 0,65 g *o*-Phenylendiamin werden vermisch (exotherme Reaktion). Anreiben mit Benzol liefert kristallinen Niederschlag. Orange Nadeln aus Chlorbenzol; Schmp. 130—131°, Ausb. 1 g = 65% d. Th.

$C_{17}H_{16}N_2O$. Ber. C 77,25, H 6,10, N 10,60.

Gef. C 77,23, H 6,17, N 10,57.

IR (in KBr): C=O 1645 K, C=C 1592 K.

3. 2-(*o*-Hydroxyanilinomethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3 b**)

1,0 g **1**, 0,65 g *o*-Aminophenol und 5 ml *EtOH*; Aufarbeitung wie unter 2. Gelbe Nadeln aus Alkohol; Schmp. 199—200°, Ausb. 1,3 g = 100% d. Th.

$C_{17}H_{15}NO_2$. Ber. C 76,96, H 5,70, N 5,28.
Gef. C 76,87, H 5,83, N 5,25.

IR (in KBr): C=O 1635 K, C=C 1592 K.

4. *N*-[(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methyl]-sulfanilsäure (**3 c**)

2,0 g **1**, 2 g Sulfanilsäure, 20 ml EtOH und 10 ml Wasser werden 2 Stdn. am Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man durch Anreiben gelbe Nadeln, die aus CH₃OH umkristallisiert werden; Schmp. ab 250° (u. Zers.), Ausb. 3,3 g = 75% d. Th.

$C_{17}H_{15}NO_4S$. Ber. C 61,99, H 4,59, N 4,25, S 9,74.
Gef. C 62,01, H 4,59, N 4,24, S 9,67.

IR (in KBr): C=O 1630 K, C=C 1595 K.

5. 2-(*p*-Methoxy-anilinomethylen)-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3 d**)

1,7 g *p*-Anisidin und 2,0 g **1** in 5 ml Äthanol 2 Min. auf 80° erwärmen und etwas Wasser zugeben. Nach dem Erkalten erhält man gelbe Plättchen, die aus Äthanol umkristallisiert werden; Schmp. 139—141°, Ausb. 3,2 g = 100% d. Th.

$C_{18}H_{17}NO_2$. Ber. C 77,40, H 6,13, N 5,01.
Gef. C 77,58, H 6,17, N 5,05.

IR (in KBr): C=O 1640 K, C=C 1598 K.

6. 2-[(*p*-Phenylazo-anilino)-methyl]-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3 e**)

2,5 g *p*-Aminoazobenzol und 2,0 g **1** werden in 10 ml Äthanol 5 Min. zum Sieden erhitzt. Orangefarbene Plättchen aus Nitrobenzol; Schmp. 205—206°, Ausb. 4 g = 98% d. Th.

$C_{23}H_{19}N_3O$. Ber. C 78,16, H 5,42, N 11,89.
Gef. C 78,06, H 5,44, N 11,80.

IR (in KBr): C=O 1655 K, C=C 1590 K.

7. 2-[4-(*p*-Dimethylaminophenylazo)-anilino]-methyl-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3 f**)

1,0 g **1**, 1,3 g 4-Amino-4'-dimethylaminoazobenzol und 25 ml *n*-Butanol werden 10 Min. auf 50° erhitzt; Anreiben mit Benzol/PÄ. Orangefarbene Plättchen aus Chlorbenzol; Schmp. 216—217°, Ausb. 2,2 g = 95% d. Th.

$C_{25}H_{24}N_4O$. Ber. C 75,73, H 6,10, N 14,13.
Gef. C 76,01, H 6,18, N 14,10.

IR (in KBr): C=O 1635 K, C=C 1595 K.

8. 2-[(6-Chrysenylamino)-methyl]-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3 g**)

1,4 g 6-Aminochrysen werden in 170 ml Äthanol gelöst und dann mit 1,0 g **1** 15 Min. am Rückfluß erhitzt. Man läßt 3 Tage bei 0° stehen und erhält rote Nadeln, die aus Chlorbenzol umkristallisiert werden; Schmp. 193—195°, Ausb. 1,3 g = 55% d. Th.

$C_{29}H_{21}NO$. Ber. C 87,19, H 5,30, N 3,51.
Gef. C 86,66, H 5,37, N 3,59.

IR (in KBr): C=O 1635 K, C=C 1590 K.

9. 2-[*(Pyrimidinyl-amino)-methyl*en]-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (3h)

1,0 g **2** und 0,4 g 2-Aminopyrimidin werden in 3 ml Eisessig gelöst und 30 Min. bei 115° gehalten. Nach dem Erkalten fallen gelbe Nadeln aus, welche, aus wenig Eisessig umkristallisiert, einen Schmp. von 104–105° ergeben, Ausb. 1,0 g = 95% d. Th.

$C_{15}H_{13}N_3O$. Ber. C 71,70, H 5,21, N 16,72.

Gef. C 71,88, H 5,26, N 16,89.

IR (in KBr): C=O 1650 K.

10. 1-{[*(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methyl*en]-amino}-anthrachinon (3i)

2,6 g 1-Aminoanthrachinon werden in 50 ml Eisessig in Lösung gebracht und anschließend 2,0 g **1** zugetropft. Nach kurzer Zeit beginnen sich bereits in der Hitze violette Nadeln abzuscheiden; Schmp. 255–257°, Ausb. 4,2 g = 95% d. Th.

$C_{25}H_{17}NO_3$. Ber. C 79,14, H 4,52, N 3,69.

Gef. C 79,02, H 4,53, N 3,63.

IR (in KBr): C=O (Anthrachinon) 1660 K, (Tetralon) 1630 K.

11. 1-Hydroxy-4-{[*(1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methyl*en]-amino}-anthrachinon (3j)

2,0 g 4-Amino-1-hydroxyanthrachinon werden in 25 ml Eisessig gelöst und dann 2,0 g **2** zugegeben. Die Mischung wird 30 Min. am Rückfluß erhitzt, es entsteht ein blauvioletter Niederschlag. Umkristallisation aus Eisessig, blauviolette Nadeln; Schmp. 215–217°, Ausb. 3 g = 90% d. Th.

$C_{25}H_{17}NO_4$. Ber. C 75,94, H 4,33, N 3,54.

Gef. C 74,80, H 4,34, N 3,54.

IR (in KBr): C=O (Anthrachinon) 1655 K, C=O (Tetralon) 1640 K.

12. 1-Hydroxy-3-{[*(1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methyl*en]-amino}-cumarin (3k)

0,8 g 3-Amino-4-hydroxycumarin werden in der Hitze in 170 ml Äthanol gelöst und 0,8 g **1** zugegeben. Man erhitzt zum Sieden bis gelbe Nadeln auszufallen beginnen; aus Butanol umkristallisiert; Schmp. 218–220°, Ausb. 1,1 g = 65% d. Th.

$C_{20}H_{15}NO_4$. Ber. C 72,06, H 4,54, N 4,20.

Gef. C 71,81, H 4,60, N 4,26.

IR (in KBr): C=O (Cumarin 1700 K, C=O (Tetralon) 1635 K, C=C 1595 und 1570 K.

13. 2-[*(3-Methyl-1-phenyl-5-pyrazolyl)-amino-methyl*en]-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (3l)

1,0 g **2** und 0,8 g 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol werden in 3 ml Eisessig am Rückfluß 10 Min. zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit wenig Wasser und filtriert den erhaltenen Niederschlag ab.

Gelbe Plättchen aus Äthanol/Wasser; Schmp. 164—165°, Ausb. 1,0 g = 75% d. Th.

$C_{21}H_{19}N_3O$. Ber. C 67,57, H 5,81, N 12,76.

Gef. C 76,82, H 5,80, N 12,90.

IR (in KBr): C=O 1640 K, C=C 1595 K.

14. 2-[3-Methyl-2-benzthiazolylden-hydrazino)-methylen]-1,2,3,4-tetrahydro-1-naphthalinon (**3m**)

1,0 g **1** und 1,0 g 3-Methyl-2-benzthiazolylden-hydrazin werden in 10 ml Äthanol 5 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten erhält man gelbe Nadeln, die aus Eisessig umkristallisiert werden; Schmp. 172—173°, Ausb. 1,7 g = 90% d. Th.

$C_{19}H_{17}N_3OS$. Ber. C 68,04, H 5,11, N 12,53, S 9,56.

Gef. C 68,14, H 5,07, N 12,56, S 9,46.

IR (in KBr): C=O 1635 K, C=C 1595 K.

15. N-(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden-methylen)-glycin (**3n**)

2,0 g **1** und 0,5 g Glycin, 2 ml Eisessig und 20 ml Benzol werden 2 Stdn. am Wasserabscheider erhitzt. Gelbe Nadeln; Schmp. 202—204° (u. Zers.), Ausb. 2 g = 75% d. Th.

$C_{13}H_{13}NO_3$. Ber. C 67,52, H 5,67, N 6,06.

Gef. C 67,53, H 5,70, N 6,04.

IR (in KBr): C=O 1725 K (Säure), 1635 K (Tetralon).

16. N-(1-Oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden-methylen)-alanin (**3o**)

2,0 g **1** und 0,5 g Alanin, Verfahren wie unter 15. beschrieben. Der erhaltene Niederschlag wird aus Chlorbenzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln; Schmp. 168—170° (u. Zers.), Ausb. 1,5 g = 55% d. Th.

$C_{14}H_{15}NO_3$. Ber. C 68,56, H 6,16, N 5,71.

Gef. C 68,38, H 6,09, N 5,66.

IR (in KBr): C=O 1725 K (Säure), 1630 K (Tetralon), C=C 1595 K.

17. 1,4-Bis-{[(1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methylen]-amino}-benzol (**4a**)

1,0 g **1** und 0,35 g p-Phenylendiamin in 10 ml Äthanol, 15 Min. 40°. Rote Nadeln aus Eisessig; Schmp. 207—208°, Ausb. 1,0 g = 85% d. Th.

$C_{28}H_{24}N_2O_2$. Ber. C 79,97, H 5,75, N 6,66.

Gef. C 80,22, H 5,83, N 6,65.

IR (in KBr): C=O 1640 K, C=C 1600 K.

18. 4,4'-Bis-{[(1-oxo-1,2,3,4-tetrahydro-2-naphthyliden)-methylen]-amino}-diphenyl (**4b**)

1,0 g **1** und 0,6 g Benzidin, 10 ml Äthanol 15 Min. 40°. Goldgelbe Plättchen aus Chlorbenzol; Schmp. 257—260° (u. Zers.), Ausb. 1,4 g = 100% d. Th.

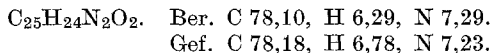
$C_{34}H_{28}N_2O_2$. Ber. C 82,23, H 5,68, N 5,64.

Gef. C 81,84, H 5,76, N 5,75.

IR (in KBr): C=O 1638 K, C=C 1600 K.

19. 1,3-Bis-[(1-oxo-2-naphthyliden)-methylen]-aminopropan (**4 c**)

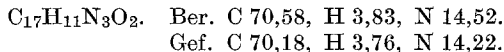
Zu 2,1 g **1** werden 0,5 ml 1,3-Diaminopropan gegeben. Die Reaktion findet unter starkem Erwärmen statt, es entsteht ein zähes Öl; dieses löst man in wenig Benzol und fällt mit Petroläther. Gelbe Nadeln aus Benzol/Petroläther; Schmp. 109—110°, Ausb. 2,3 g = 100% d. Th.



IR (in KBr): C=O 1650—1635 K (breit), C=C 1600 K.

20. 1-Oxo-3-hydroxy-1,2,7,8-tetrahydro-naphtho[2,1-c][1,6]naphthyridin-4-carbonitril (**7**)

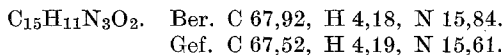
1,0 g **2** und 0,65 g Glutazincarbonsäurenitril (**5**) werden in 15 ml Eisessig 30 Min. zum Sieden erhitzt. Es entsteht ein roter Niederschlag. Rote Prismen aus Nitrobenzol; Schmp. 335—340° (u. Zers.), Ausb. 1,0 g = 90% d. Th.



IR (in KBr): CN 2190 K, C=O 1670 und 1650 K.

21. 7,8-Dihydro-benzo[f]pyrimido[4,5-c]isochinolin-1,3(2H,4H)-dion (**8a**)

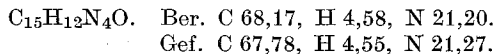
1,0 g **2**, 0,55 g 4-(6)-Aminouracil (**6a**) und 10 ml Eisessig, 30 Min. 110°. Umkristallisieren aus Dioxan/Wasser, gelbe Nadeln; Schmp. 305—310° (u. Zers.), Ausb. 0,85 g = 77% d. Th.



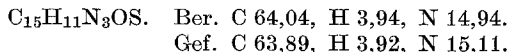
NMR (in DMSO): 2,95 ppm (Singulett) 2 CH₂; 7,40 ppm (Multipllett, breit) Aromat; 8,15 ppm (Singulett) H im Pyridinring; 8,25 ppm Aromat-H; 11,40 und 11,55 ppm NH, OH.

22. 3(4H)-Imino-7,8-dihydro-benzo[f]pyrimido-[4,5-c]isochinolin-1(2H)-on (**8b**)

1,0 g **2**, 0,52 g 2,4-Diamino-6-hydroxypyrimidin (**6b**) und 20 ml Eisessig werden 5 Min. auf 115° erwärmt, der ausfallende Niederschlag wird nach dem Erkalten filtriert. Gelbe Nadeln aus Eisessig; Schmp. > 350° (u. Zers.), Ausb. 0,7 g = 65% d. Th.

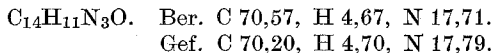
23. 3(4H)-Thioxo-7,8-dihydro-benzo[f]pyrimido-[4,5-c]isochinolin-1(2H)-on (**12d**)

Durch 2stdg. Erhitzen von 1,0 g **2**, 0,6 g 4(6)-Aminothiouracil (**6c**) in 30 ml Eisessig erhält man einen Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus DMSO/H₂O gelbe Nadeln ergibt; Schmp. 334—336°, Ausb. 1,0 g = 85% d. Th.



24. 6,7-Dihydro-benzo[h]pyrazolo[2,3-a]-chinazolin-2(1H)-on (10)

1,0 g 2 und 0,45 g 5-Amino-4-pyrazolin-3-on (9) werden in der Wärme in 10 ml Eisessig und 10 ml Wasser gelöst und dann 1 Stde. stehengelassen. Der entstandene Niederschlag wird aus Chlorbenzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln; Schmp. 221—222°, Ausb. 0,6 g = 65% d. Th.

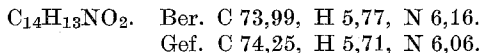


IR (in KBr): C=O 1610 K.

NMR (in DMSO): 2,85 ppm 2 CH₂; 0,6 ppm H im Pyrazolring; 7,5 ppm Aromat; 8,4 ppm H im Pyridinring; 9,6 ppm N—H.

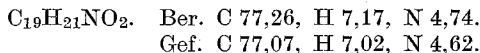
25. 2-Pyrrolidinomethylen-1,3-indandion (11a)

0,5 g 2-Aminomethylen-1,3-indandion und 0,5 ml Pyrrolidin werden in 5 ml Äthanol 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit H₂O verdünnt und der Niederschlag aus wenig Äthanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln; Schmp. 132°, Ausb. 0,5 g = 80% d. Th.



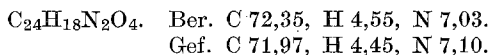
26. 2-[(Perhydro-1-chinolyl)-methylen]-1,3-indandion (11b)

0,5 g 2-Aminomethylen-1,3-indandion, 0,5 ml Dekahydrochinolin, 5 ml Äthanol, Bearbeitung wie unter 25. Gelbe Nadeln aus Äthanol; Schmp. 199°, Ausb. 0,3 g = 35% d. Th.



27. 1,4-Bis-[(1,3-dioxo-2-indanylidene)-methylen]-piperazin (12a)

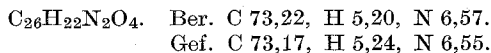
0,5 g Aminomethylenindandion und 0,25 g Piperazin werden in 3 ml Äthanol 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Gelbe Plättchen aus Nitrobenzol; Schmp. < 300° (u. Zers.), Ausb. 0,4 g = 70% d. Th.



IR (in KBr): C=O 1695 und 1640 K, C=C 1575 K.

28. 2,5-Dimethyl-1,4-bis-[(1,3-dioxo-2-indanylidene)-methylen]-piperazin (12b)

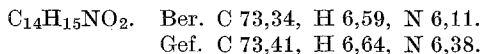
0,5 g Aminomethylenindandion, 0,35 g 2,5-Dimethylpiperazin und 5 ml Alkohol, 2 Stdn. 80°. Gelbe Plättchen aus Nitrobenzol; Schmp. 294—300° (u. Zers.), Ausb. 0,35 g = 55% d. Th.



IR (in KBr): C=O 1695 und 1640 K, C=C 1565 K.

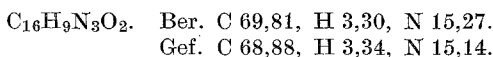
29. 2-Morpholinomethyl-1-indenon (13a)

1,0 g Hydroxymethylenindanon, 0,5 ml Morpholin und 3 ml H₂O werden 5 Min. zum Sieden erhitzt. Gelbe Prismen aus wenig Benzol; Schmp. 155°, Ausb. 0,8 g = 57% d. Th.



30. 3-Hydroxy-1-oxo-1,2-dihydro-7H-indeno[2,1-c][1,6]naphthyridin-4-carbonitril (14)

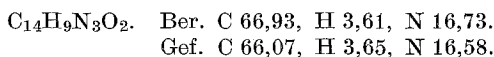
1,0 g 13 a, 0,6 g 5, 7,5 ml Eisessig, 5 ml H₂O werden 5 Min. auf Siedetemperatur gehalten. Rote Plättchen aus DMSO/H₂O; Schmp. über 300°, Ausb. 0,9 g = 75% d. Th.



IR (in KBr): CN 2195 K, C=O 1675 K.

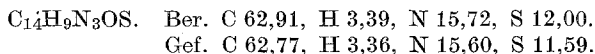
31. 3,4-Dihydro-7H-indeno[1',2':4,5]pyrido[2,3-d]pyrimidin-1,3(2H,4H)-dion (15a)

1 g 13 a, 0,5 g 8 a, 5 ml Eisessig und 5 ml Wasser, 5 Min. 100°. Vor dem Abfiltrieren verdünnt man mit 10 ml Wasser. Gelbe Nadeln aus DMSO/H₂O; Schmp. 348—350° (u. Zers.), Ausb. 0,7 g = 65% d. Th.



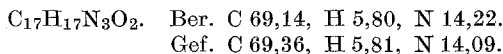
32. 3,4-Dihydro-3-thioxo-7H-indeno[1',2':4,5]pyrido[2,3-d]pyrimidin-1(2H)-on (15b)

1 g 13 a, 0,5 g 8 c, 10 ml Eisessig/Wasser = 1:1, Vorgang wie bei 31. Gelbe Nadeln aus DMSO/H₂O; Schmp. 290—300° (u. Zers.), Ausb. 0,5 g (70% d. Th.).



33. (2-Morpholinomethyl-1-indenyliden)-cyanacetamid (16)

1 g 13 a, 0,3 g Malonsäuredinitril, 20 ml Benzol, 2 ml Eisessig und 0,1 g Ammoniumacetat werden erhitzt und dabei das Lösungsmittel langsam abdestilliert. Schon nach kurzer Zeit beginnt sich ein Niederschlag abzuscheiden. Dieser wird filtriert und das Filtrat im Vakuum zur Trockene gebracht. Es hinterbleibt ein Kristallbrei, der in Petroläther/Aceton angerieben wird. Orangerote Nadeln aus Butanol; Schmp. 215°, Ausb. 0,6 g = 45% d. Th.



Literatur

- ¹ H. Sterk, Mh. Chem. **99**, 2378 (1968).
- ² H. Junek und Ilse Wrtiliek, Mh. Chem. **101**, 1130 (1970).
- ³ H. Sterk, H. Junek und W. Remp, Z. Naturforsch. **25 b**, 480 (1970).
- ⁴ H. Sterk, W. Remp und H. Junek, Tetrahedron **28**, 2065 (1972).
- ⁵ J. C. Martin, K. R. Barton, G. Gott und R. H. Meen, J. Org. Chem. **31**, 943 (1966).
- ⁶ A. J. Meyers, A. H. Reine, J. C. Sircar, K. B. Rao, S. Singh, H. Weidmann und M. Fitzpatrick, J. Heterocyclic Chem. **5**, 151 (1968).
- ⁷ S. Hünig und H. Hoch, Fortschritte der chem. Forschung **14**, 236 (1970).
- ⁸ H. Junek, H. Sterk und Ilse Wrtiliek, Mh. Chem. **100**, 1993 (1969).
- ⁹ H. Junek und Ilse Wrtiliek, Mh. Chem. **100**, 1250 (1969).
- ¹⁰ E. Kranz, J. Kurz und W. Donner, Chem. Ber. **105**, 388 (1972).
- ¹¹ H. Junek, H. Aigner und H. Fischer-Colbrie, Mh. Chem. **103**, 639 (1972).
- ¹² K. v. Auwers und Chr. Wiegand, J. prakt. Chem. (2) **134**, 82 (1932).