

- [13] NBS Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39i, Benzoic Acid (1968) und 39h (1958).
- [14] F. D. Rossini, «Experimental Thermochemistry», Interscience Publishers Inc., New York, 1956, S. 144 ff.
- [15] Selected Values of Properties of Hydrocarbons and Related Compounds API Res. Project 44, Dec. 31 (1966).
- [16] K. Quitsch, R. Hüttig, H. G. Vogel, H. J. Gesemann & G. Geiseler, Z. physikal. Chem. 223, 225 (1963).
- [17] G. Wolf, «Thermochemische Untersuchungen an cyclischen Ketonen», Dissertation Universität Basel 1971.
- [18] G. W. Thomson, Chem. Revs. 38, 1, 33, 35 (1946).
- [19] S. W. Benson & G. B. Kistiakowsky, J. Amer. chem. Soc. 64, 83 (1942).

144. Synthesen mit Nitrilen

33. Mitteilung¹⁾

Phenylhydrazone des Dicyanmethylenindandions: Struktur und Farbe

von H. Junek, H. Fischer-Colbrie und H. Aigner

Institut für Organische Chemie der Universität Graz und

A. M. Braun

Zentrale Forschung der CIBA-GEIGY AG, Basel

Herrn Prof. Dr. E. Ziegler, Universität Graz, zum 60. Geburtstag gewidmet

(16. III. 72)

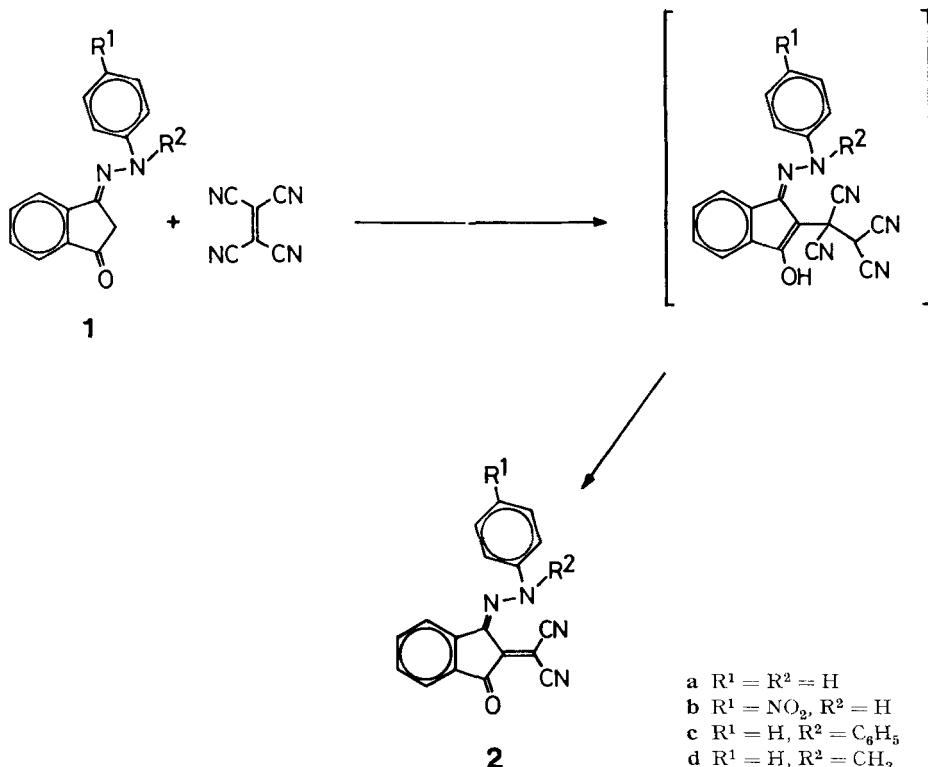
Zusammenfassung. Die Darstellung von 2-Dicyanmethylen-indandion-1,3-monophenylhydrazenen wird beschrieben und die intensive, blaugrün bis violette Farbe der Verbindungen **2a–d** diskutiert. Durch Vergleich mit dem gelb gefärbten 2-Isopropyliden-indandion-1,3-monophenylhydrazon (**3c**) wird der spezifische Einfluss der Dicyanmethylengruppe auf den Farbcharakter nachgewiesen. **2a** und **b** sind thermisch und lösungsmittelabhängig instabil und cyclisieren zu substituierten Indenopyridazinen **4a–b**, deren chemische Reaktivität beschrieben wird.

Die stark herabgesetzte Carbonylaktivität im 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion ist von Junek et al. [1] [2] [3] bereits ausführlich beschrieben und begründet worden. In Weiterführung der Untersuchungen über den spezifischen Einfluss der Dicyanmethylengruppe als Strukturelement auf Elektronendichte und Reaktivität erschien es wünschenswert, das Monophenylhydrazon des genannten 2-Dicyanmethylen-1,3-indandions (**1a**) mit Tetracyanäthylen im Sinne einer partiellen Retro-Michael-Reaktion [4] umgesetzt. Nach der Addition an **1a** wird Malonitril abgespalten und man erhält **2a** in Form von dunkelvioletten Nadeln. Ebenso sind die Derivate **2b–d** aus den subst. Hydrazonen **1b–d** dargestellt worden. Sie sind durchwegs tief blau bis grün gefärbt.

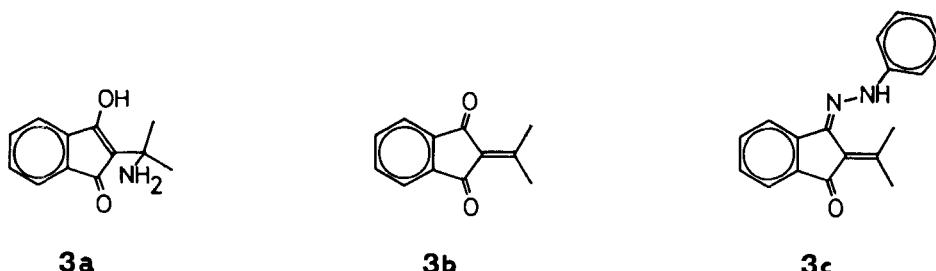
Die intensive Farbigkeit von **2a–d** (s. Fig. 1) erscheint vorerst überraschend, kann aber durch Vergleich der Spektren von **2a** mit denjenigen von 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion und von 2-Isopropyliden-1,3-indandion-monophenylhydrazon (**3c**)

¹⁾ 32. Mitt. vgl. [1].

im Sinne einer Charge-transfer-Wechselwirkung zwischen dem Phenylhydrazinrest als Donator und der Dicyanmethylengruppe als Akzeptor über das Indanongerüst erklärt werden (vgl. Fig. 2).



Zur Darstellung des letzteren wird 1,3-Indandion mit Aceton in Gegenwart von Ammoniak umgesetzt, wobei primär das Addukt **3a** isoliert werden kann, aus welchem durch Erhitzen das 2-Isopropyliden-1,3-indandion (**3b**) und daraus schliesslich das Hydrazon **3c** erhalten wird.



Es zeigt sich, dass der Ersatz der Dicyanmethylen- durch die Isopropylidengruppe einen völligen Verlust der langwelligen Absorptionsbande [**2a**: $\lambda_{\max} 562 \text{ nm}$, $\epsilon 4800$] zur Folge hat. Damit kann eine Beteiligung der verbleibenden Sauerstofffunktion in **2a** am fargebenden System dieser Verbindung, wie es in Formel A angegeben ist,

ausgeschlossen werden. Eine Klassifizierung von **2a–d** als ein durch zwei Heteroatome begrenztes Polymethinsystem im Sinne von Merocyanin-Dipolen ist daher nicht zutreffend (siehe dazu *Leupold & Daehne* [5]).

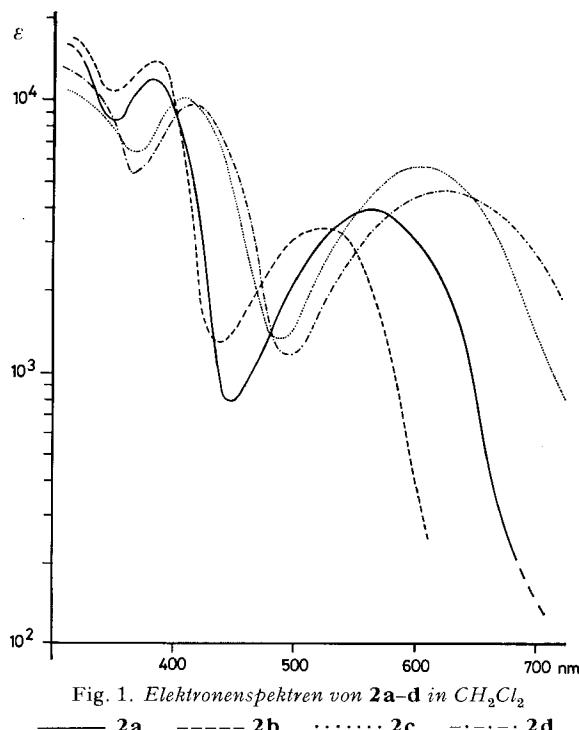
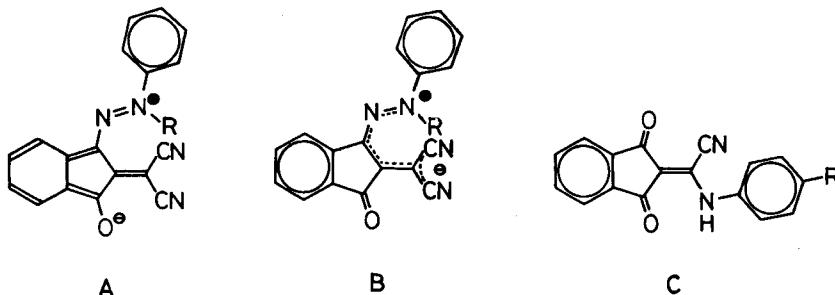


Fig. 1. Elektronenspektren von **2a–d** in CH_2Cl_2

— **2a** - - - **2b** **2c** - · - **2d**

Die Ausbildung einer Charge-transfer-Beziehung zwischen Dicyanmethylengruppe und Phenylaminrest in **2a** durch intramolekulares Übereinanderschieben der genannten Gruppen muss auf Grund der sehr geringen interatomaren Entfernung der Aromaten- und der Dicyanmethylen-Ebenen ausgeschlossen werden. Zudem konnte die Bildung eines Charge-transfer-Komplexes von **3c** mit Tetracyanäthylen spektroskopisch nicht nachgewiesen werden. Auch spricht der Vergleich der Elektronenspektren von **2a** und **2b** dagegen. Gegenüber **2a** weist das *p*-nitro-substituierte



Derivat **2b** eine den Erwartungen entsprechende hypsochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande zu 520 nm (ϵ 3500) auf. Diese Befunde bestätigen die als Ursache der intensiven Farbigkeit von **2a–d** postulierte Donator-Akzeptor-Wechselbeziehung zwischen dem Phenylhydrazinrest und der Dicyanmethylengruppe über das Indanongerüst, wie sie in Formel B wiedergegeben ist.

Interessant erscheinen auch Vergleiche mit den durch die *Nitril-Amin-Austauschreaktion* aus Dicyanmethylenindandion und Anilinen nach Junek et al. [1] hergestellten Farbstoffen der Anilino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitrilen C. Da je nach Substitution der eingesetzten Anilinen gelb bis rot gefärbten Verbindungen C können als Carbonylfarbstoffe im Sinne von «unsymmetrischen Indigoiden» klassifiziert werden. Im Gegensatz dazu sind die Vertreter der Phenylhydrazone des Dicyanmethylenindandions **2a–d** in die Reihe der stark polaren bzw. polarisierbaren 1,3-Diene (siehe dazu Gompper[6]) einzuordnen und etwa den tiefblauen o-Chinodimethanen gleichzustellen.

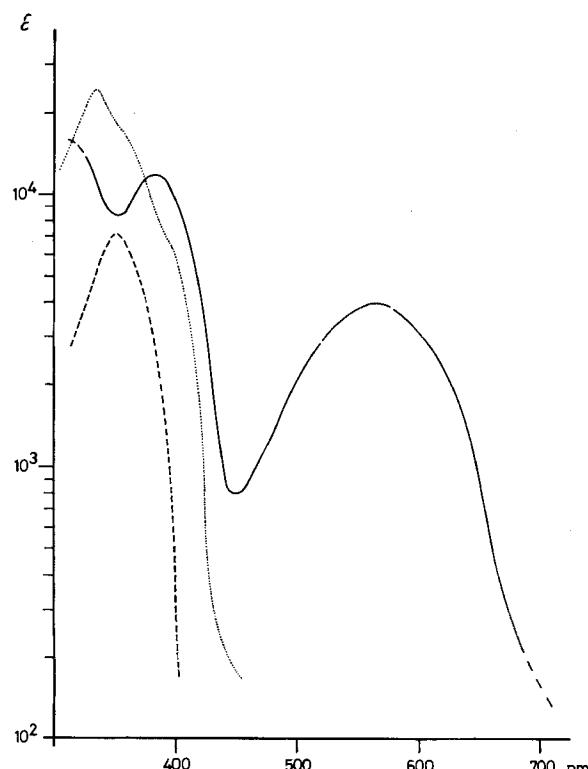


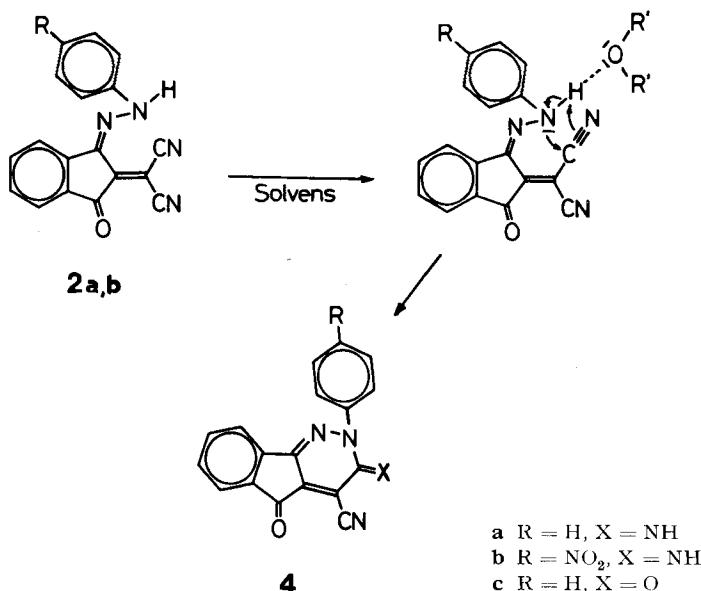
Fig. 2. Elektronenspektren von 2-Dicyanmethylene-1,3-indandion sowie **3c** und **2a** in CH_2Cl_2
 ----- 2-Dicyanmethylene-1,3-indandion ······ **3c** ——— **2a**

Damit bestehen zwei Möglichkeiten, um, ausgehend vom Dicyanmethylen-indandiongerüst, tieffarbige Verbindungen aufzubauen:

1. Die Umwandlung einer Carbonylfunktion in das entsprechende Phenylhydrazon verursacht eine langwellige Absorption zwischen 520 und 620 nm.
2. Beim Ersetzen einer Nitrilgruppe im Dicyanmethylenindandion durch einen aromatischen Aminrest (*Nitril-Amin-Austauschreaktion*) wird neben einem bathochromen Effekt vor allem eine

starke hyperchrome Wirkung auf die langwellige Absorptionsbande und damit gelbrote Farbwirkung erzielt.

2a ist thermisch, photochemisch [7] und gegenüber polaren Lösungsmitteln (CH_3OH , DMF, DMSO, Acetonitril) instabil und geht bei Temperaturen oberhalb 50° als Festkörper oder in Lösung, aber auch bei längerem Aufbewahren von Lösungen oder Suspensionen bei Raumtemperatur, irreversibel in eine stabile braune Verbindung über. Offenbar tritt eine durch das Lösungsmittel über H-Brücken unterstützte Cyclisierung unter Prototropie zu 3-Imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indeno[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril (**4a**) ein.



Aus **2b** entsteht analog **4b**. Die beiden disubstituierten Hydrazone **2c–d** sind zu einer solchen Reaktion nicht befähigt und entsprechend stabil.

Während die IR.- bzw. NMR.-Spektren der Verbindungen **2a–d** naturgemäß nicht sehr aufschlussreich sind, können die IR.-Spektren von **4a–b** als Hinweis für die cyclisierte Form gelten: als zusätzliche Absorption erscheint im Spektrum von **4a** bei 1640 cm^{-1} die Iminbande, ferner ist die Nitrilbande durch die nahen Imino- und Carbonylgruppen so geschwächt, dass sie praktisch nicht mehr beobachtet werden kann (vergleiche dazu Sterk & Junek [8]). Die Massenspektren von **2b** und **4b** (Tab. 1) stehen im Einklang mit den postulierten Strukturen.

Tabelle 1. Massenspektroskopische Daten von **2b** und **4b**

Fragment	<i>m/e</i>	Relative Intensität in %	
		2b	4b
M^+	343	3	28
$M^+ - 1$	342	6	100
HCN	27	100	50

Danach ist bei der nicht cyclisierten Form **2b** die Abspaltung von HCN das charakteristische Merkmal. Da **2b** den Verlust eines Elektrons schwerer kompensieren kann als die cyclisierte Form **4b**, erscheint der Basispike in **4b** als das $M^+ - 1$ -Fragment.

Einen weiteren Strukturbeweis für die cyclisierte Form liefert schliesslich die Hydrolyse in verd. Mineralsäuren, wobei **4a** in 3,5-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5*H*-indenzo[1,2-*c*]pyridazin-4-carbonitril (**4c**) übergeht.

Die bereits erwähnte *Nitril-Amin-Austauschreaktion* [1] [2] ist auch auf Indeno-pyridazine **4** anwendbar; so führt die Umsetzung von **4a** mit Anilinen unter Abspaltung von HCN zu den Anilino-indeno-dihydropyridazinen **5a–d**; diese können aber auch direkt durch Umsetzen der aromatischen Amine mit dem Dicyanmethylen-indandion-phenylhydrazone **2a** hergestellt werden, da die Basizität der Aniline und die Reaktionstemperatur intermediär eine Cyclisierung zu **4a** herbeiführen.



- a** R = $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$
- b** R = $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$
- c** R = $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$
- d** R = $-\text{NHNH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}$
- e** R = $-\text{NH}_2$
- f** R = $-\text{OH}$

5

Die auffallende Instabilität der Nitrilgruppe in **4a** gegenüber einem basischen Angriff wird ferner dadurch bestätigt, dass mit Ammoniak die Aminoverbindung **5e**, mit wässrigem NaOH die entsprechende Hydroxyverbindung **5f** gebildet wird. Auch in diesen beiden Fällen kann als Ausgangsmaterial die nicht cyclisierte Form **2a** eingesetzt werden.

Experimenteller Teil

Die bei NMR.-Spektren angegebenen chemischen Verschiebungen sind auf TMS als internen Standard bezogen.

1b. *Indandion-1,3-mono-p-nitrophenylhydrazone*. – Man löst 2,0 g Indandion-1,3 in 250 ml Äthanol und tropft unter Röhren eine Lösung von 2,5 g *p*-Nitrophenylhydrazin in 100 ml Äthanol/H₂O 1:1 und 0,5 ml konz. HCl zu. Nach 1 Std. wird der erhaltene Niederschlag abgesaugt und aus DMSO umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Smp. 230° (Ausb. 3,9 g = 74% d. Th.).

C₁₅H₁₁N₃O₃ (281,2) Ber. C 64,05 H 3,94 N 14,94% Gef. C 63,87 H 3,96 N 14,85%

1c. *Indandion-1,3-mono-N,N-diphenylhydrazone*. – Eine Lösung von 4,5 g Indandion-1,3 in 100 ml Äthanol wird unter Röhren mit 6,7 g N,N-Diphenylhydrazin · HCl in 100 ml Äthanol versetzt, 15 Min. zum Sieden erhitzt und 12 Std. bei Raumtemperatur belassen. Rote Prismen aus Isopropylalkohol vom Smp. 129° (Ausb. 6,0 g = 62,5% d. Th.).

C₂₁H₁₆N₂O (312,3) Ber. C 80,74 H 5,16 N 8,97% Gef. C 80,61 H 5,34 N 8,77%

NMR. (CDCl₃): CH₂ 2,51 ppm, Aromat 7,0–8,2 ppm. – IR. (KBr): CO 1710 cm⁻¹.

1d. *Indandion-1,3-mono-N-methyl-N-phenylhydrazone*. – 2,5 g N-Methyl-N-phenylhydrazin werden in 5 ml Äthanol gelöst, tropfenweise zu 2,0 g Indandion-1,3 in 35 ml Äthanol gegeben und 1 Std. bei 40° gerührt. Nach Eiskühlung wird der Niederschlag abgesaugt und mit CCl₄ gewaschen (Ausb. 3,4 g = 68% d. Th.). Orangefarbene Nadeln aus Äthanol vom Smp. 121°.

C₁₆H₁₄N₂O (250,3) Ber. C 76,78 H 5,64 N 11,19% Gef. C 76,50 H 5,74 N 11,20%

NMR. (CDCl₃): CH₂ 3,2 ppm, CH₃ 3,4 ppm, Aromat 6,9–8,1 ppm. – IR. (KBr): CO 1705 cm⁻¹.

2a. *2-Dicyanmethylenindandion-1,3-mono-phenylhydrazon.* – Zu einer Lösung von 2,0 g Indandion-1,3-monophenylhydrazon [9] in 100 ml Äthanol werden unter Rühren bei Zimmertemperatur 1,5 g Tetracyanäthylen portionenweise gegeben. Nach 1 Std. wird die dunkel gefärbte Lösung eisgekühlt und nach einer weiteren Std. abgesaugt. Die violetten Nadeln werden mit kalttem Äthanol und Äther gewaschen (Ausb. 1,5 g = 68% d.Th.).

$C_{18}H_{10}N_4O$ (298,3) Ber. C 72,47 H 3,37 N 18,78% Gef. C 72,49 H 3,54 N 18,60%

IR. (KBr): NH 3300 cm^{-1} , CN 2210 cm^{-1} , CO 1720 cm^{-1} , Aromat 1590, 1530 cm^{-1} .

2b. *2-Dicyanmethylenindandion-1,3-mono-p-nitrophenylhydrazon.* – 1,0 g **1b** werden in 10 ml DMF gelöst und unter Rühren mit 0,8 g Tetracyanäthylen in kleinen Portionen versetzt. Nach 30 Min. gibt man noch 10 ml Äthanol hinzu, saugt nach weiteren 30 Min. ab und wäscht den Niederschlag mit Äther. Violette Nadeln (Ausb. 0,9 g = 74% d.Th.), die beim Erwärmen über 80° bzw. Erhitzen in CH_3CN , Butanol, Dioxan usw. in **4b** umgewandelt werden.

$C_{18}H_9N_5O_3$ (343,3) Ber. C 62,98 H 2,64 N 20,40% Gef. C 62,76 H 2,75 N 20,31%

IR. (KBr): CN 2200 cm^{-1} , C=O 1725 cm^{-1} , C=N 1650 cm^{-1} , NO_2 1520, 1345 cm^{-1} .

2c. *2-Dicyanmethylenindandion-1,3-mono-N,N-diphenylhydrazon.* – 2,0 g **1c** in 80 ml Äthanol werden unter Rühren portionenweise mit 1,4 g Tetracyanäthylen versetzt. Nach 2 Std. kann der Niederschlag abgesaugt und mit Äther und Äthanol gewaschen werden. Dunkelviolette Schuppen aus Xylo/DMF 4:1, Smp. 211° (Ausb. 1,9 g = 79% d.Th.).

$C_{24}H_{14}N_4O$ (374,4) Ber. C 76,99 H 3,77 N 14,96% Gef. C 77,04 H 3,81 N 15,06%

IR. (KBr): CN 2200 cm^{-1} , C=O 1715 cm^{-1} , Aromat 1590, 1500 cm^{-1} .

2d. *2-Dicyanmethylenindandion-1,3-mono-N-methyl-N-phenylhydrazon.* – 1,8 g **1d**, 100 ml Äthanol, 1,4 g Tetracyanäthylen, 1 Std. Rühren bei Zimmertemperatur, 12 Std. bei 0°. Stahlblaue Nadeln (in Lösung dunkelgrün) aus Chlorbenzol, Smp. 176° (Ausb. 1,8 g = 82% d.Th.).

$C_{19}H_{12}N_4O$ (312,3) Ber. C 73,07 H 3,87 N 17,94% Gef. C 72,87 H 3,96 N 17,82%

IR. (KBr): C=O 1710 cm^{-1} , CN 2200 cm^{-1} , Aromat 1580 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} .

3a. *2-(2-Amino-2-propyl)-3-hydroxy-1-indenon.* – 1,0 g Indandion-1,3 wird in 12 ml Aceton gelöst und unter Kühlung mit 1,0 ml konz. NH_3 versetzt. Der Niederschlag wird abgesaugt und mehrere Male mit Aceton gewaschen (Ausb. 0,9 g = 65% d.Th.). Ockerfarbene Nadeln, Smp. 90° (Zers.).

$C_{12}H_{13}NO_2$ (203,2) Ber. C 70,91 H 6,45 N 6,89% Gef. C 71,67 H 6,43 N 6,37%

NMR. (DMSO-d_6): CH_3 1,2 ppm, Aromat 6,7–7,1 ppm. – IR. (KBr): NH₂ 2700–3100 cm^{-1} , C=O 1675, 1610 cm^{-1} .

3b. *2-(2-Propylenidene)-indandion-1,3.* – 0,9 g **3a** werden in 5 ml Dioxan erhitzt, bis kein NH_3 -Geruch mehr wahrnehmbar ist. Die heiße Lösung wird sodann tropfenweise mit H_2O bis zur beginnenden Trübung versetzt und erkalten gelassen. Farblose Nadeln aus Äthanol/Wasser, Smp. 145° (Ausb. 0,6 g = 73% d.Th.).

$C_{12}H_{10}O_2$ (186,2) Ber. C 77,50 H 5,38% Gef. C 77,83 H 5,22%

NMR. (CDCl_3): CH_3 2,5 ppm, Aromat 7,4–7,8 ppm. – IR. (KBr): C=O 1680, 1715 cm^{-1} .

3c. *2-(2-Propylenidene)-indandion-1,3-monophenylhydrazon.* – 0,8 g **3b** und 0,5 g Phenylhydrazin werden in 15 ml Äthanol 2 Min. zum Sieden erhitzt. Der entstandene Niederschlag (0,5 g = 43% d.Th.) liefert, aus Äthanol umkristallisiert, gelbe Nadeln vom Smp. 148°.

$C_{18}H_{16}N_2O$ (276,3) Ber. C 78,23 H 5,83 N 10,14% Gef. C 76,40 H 5,17 N 10,82%

4a. *3-Imino-5-oxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]-pyridazin-4-carbonitril.* – Durch Erhitzen (> 70°) von **2a** in Acetonitril, Dioxan, Äthanol oder DMSO. Ausbeute quantitativ. Braune Nadeln aus DMSO, Smp. 232° (Zers.).

$C_{18}H_{10}N_4O$ (298,3) Ber. C 72,47 H 3,37 N 18,78% Gef. C 72,67 H 3,46 N 19,12%

IR. (KBr): NH 3300 cm^{-1} , C=O 1720 cm^{-1} , C=N 1640 cm^{-1} .

4b. *3-Imino-5-oxo-2-(p-nitrophenyl)-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-4-carbonitril.* – Durch kurzes Erhitzen von **2b** in Acetonitril, Dioxan, Butanol oder DMSO über 80° erfolgt quantitativ die Umwandlung in **4b**. Braune Nadeln aus DMSO, Smp. 260–262° (Zers.).

$C_{18}H_9N_5O_3$ (343,3) Ber. C 62,98 H 2,64 N 20,40% Gef. C 62,76 H 2,75 N 20,31%

IR. (KBr): NH 3290 cm⁻¹, C=O 1725 cm⁻¹, C=N 1645 cm⁻¹, NO₂ 1515, 1345 cm⁻¹.

4c. *3,5-Dioxo-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-4-carbonitril.* – Man löst 1,0 g **4a** in 8 ml verd. H₂SO₄ und erhitzt 15 Min. zum Sieden. Danach fügt man langsam bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu und trennt den Niederschlag ab. Aus Dioxan orangefarbene Nadeln vom Smp. 208° (Ausb. 0,3 g = 22,4% d. Th.).

C₁₈H₉N₃O₂ (299,3) Ber. C 72,24 H 3,03 N 14,04% Gef. C 72,20 H 3,12 N 14,22%

IR. (KBr): C=O 1730, 1675 cm⁻¹, C=N 1640 cm⁻¹, Aromat 1600, 1490 cm⁻¹.

5a. *4-Anilino-3-imino-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-on.* – Man erhitzt 0,5 g **2a** oder **4a** in 5 ml Anilin 2 Min. zum Sieden, kühl auf 70° und gibt 10 ml Äthanol hinzu. Goldbraune Spiesse (Ausb. 0,3 g = 47% d. Th.) aus Acetonitril, Smp. 220° (Zers.).

C₂₃H₁₆N₄O (364,4) Ber. C 75,81 H 4,42 N 15,37% Gef. C 75,63 H 4,46 N 15,39%

IR. (KBr): NH 3300 cm⁻¹, C=O 1685 cm⁻¹, C=C 1555 cm⁻¹.

5b. *3-Imino-2-phenyl-4-p-toluidino-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-on.* – 0,3 g **2a**, 0,5 g p-Toluidin, 2 Min. auf 150°; Zugabe von 10 ml Äthanol und absaugen (Ausb. 0,2 g = 40% d. Th.). Goldbraune Rhomboeder aus Acetonitril, Smp. 218°.

C₂₄H₁₈N₄O (378,4) Ber. C 76,17 H 4,79 N 14,80% Gef. C 76,17 H 4,85 N 14,96%

5c. *3-Imino-4-p-methoxyanilino-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-on.* – 0,3 g **2a**, 0,5 g Anisidin, 2 Min. auf 150°; Zugabe von 10 ml Äthanol (Ausb. 0,2 g = 43% d. Th.). Goldgelbe Prismen aus Dioxan, Smp. 205°.

C₂₄H₁₈N₄O₂ (394,4) Ber. C 73,08 H 4,60 N 14,20% Gef. C 72,74 H 4,75 N 14,08%

NMR. (DMSO-d₆): Aromat 6,8–7,7 ppm, CH₃O 3,8 ppm. – IR. (KBr): NH 3300–3150 cm⁻¹, C=O 1685 cm⁻¹, C=C 1555 cm⁻¹.

5d. *4-p-chloranilino-3-imino-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-on.* – 0,3 g **2a** und 0,5 g p-Chloranilin werden geschmolzen, 2 Min. auf 150° erhitzt und der erhaltene Niederschlag nach Zugabe von 10 ml Äthanol abgesaugt. Goldgelbe Stäbchen (0,15 g = 36% d. Th.) aus Dioxan, Smp. 210°.

C₂₃H₁₅N₄ClO (398,8) Ber. C 69,26 H 3,79 N 14,05% Gef. C 69,07 H 3,74 N 14,24%

5e. *4-Amino-3-imino-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-on.* – 0,3 g **2a** oder **4a** werden in 30 ml Butanol gelöst und mit 1 ml konz. NH₃ versetzt. Nach 12 Std. wird der entstandene Niederschlag abgetrennt, in Äthanol aufgenommen und von wenig Ungleistem abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert **5e** in zitronengelben Nadeln (Ausb. 0,15 g = 54% d. Th.), Smp. 268° (Zers.).

C₁₇H₁₂N₄O (288,3) Ber. C 70,81 H 4,19 N 19,43% Gef. C 71,08 H 4,22 N 19,51%

5f. *4-Hydroxy-3-imino-2-phenyl-2,3-dihydro-5H-indeno[1,2-c]pyridazin-5-on.* – 0,5 g **2a** oder **4a** werden in 10 ml heißem Äthanol suspendiert, mit 0,5 ml 2N NaOH versetzt, bis zur vollständigen Lösung erhitzt und danach abgekühlt: 0,28 g (55% d. Th.), gelbe Nadeln aus verd. Essigsäure, Smp. 315° (Zers.).

C₁₇H₁₁N₃O₂ (289,2) Ber. C 70,58 H 3,83 N 14,52% Gef. C 69,92 H 3,87 N 14,40%

IR. (KBr): OH, NH 3500–3300 cm⁻¹, C=O 1685 cm⁻¹, C=C 1560 cm⁻¹.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] H. Junek, H. Aigner & H. Fischer-Colbrie, Mb. Chem., im Druck.
- [2] H. Aigner, H. Junek & H. Sterk, Mh. Chem. 101, 1145 (1970).
- [3] H. Sterk & H. Junek, Tetrahedron 26, 5361 (1970).
- [4] H. Junek & H. Sterk, Tetrahedron Letters 40, 4309 (1968).
- [5] D. Leupold & S. Daehne, Theoret. chim. Acta 3, 1 (1965).
- [6] R. Gompper, Angew. Chemie 81, 348 (1969).
- [7] A. M. Braun, H. Loeliger & H. Junek, Helv. 55, 1467 (1972).
- [8] H. Sterk & H. Junek, Mh. Chem. 99, 810 (1968).
- [9] W. Wistlernus, Liebigs Ann. Chem. 246, 353 (1888).