

# REAKTIVITÄT UND ELEKTRONENDICHTE VON DICYANMETHYLEN- $\alpha$ -CARBONYLVERBINDUNGEN\*

H. STERK und H. JUNEK

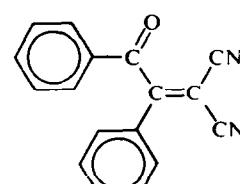
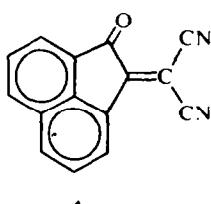
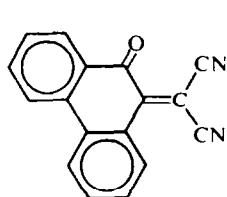
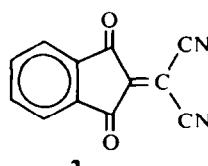
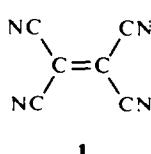
Institut für Organische Chemie der Universität Graz

(Received in Germany 10 July 1970; received in the UK for publication 18 July 1970)

**Zusammenfassung**—Es wird durch einfache Modellrechnungen mit der HMO- und  $\omega$ -Methode nachgewiesen, dass die Amin-HCN-Austauschreaktion gegenüber der Bildung einer Schiff'schen Base in Dicyanmethylen- $\alpha$ -carbonylverbindungen bevorzugt sein muss.

**Abstract**—We show by a simple model calculation, using the HMO and  $\omega$ -methods, that the amine-HCN-exchange is preferred in dicyanomethylene- $\alpha$ -carbonyl compounds rather than the formation of azo-methines.

DER EINFLUSS der Dicyanmethylengruppe als spezifisches Strukturelement auf die Verteilung der Elektronendichte in organischen Verbindungen ist bisher nur wenig beachtet worden, obwohl sich in der Literatur<sup>1</sup> für die Darstellung bereits zahlreiche Beispiele finden. Im folgenden sollen in einer vergleichenden Studie, einige charakteristische Derivate, die eine sehr ausgeprägte Wirkung der Dicyanmethylengruppe auf die Moleküleigenschaften zeigen, gegenübergestellt werden. Ferner soll der Versuch unternommen werden, durch Anwendung der HMO-Methode zu einer Deutung dieses besonderen reaktiven Verhaltens zu gelangen. Wird Tetracyanaethylen (1) als Bezug herangezogen, so kann es, formell aus zwei Dicyanmethylengruppen bestehend, betrachtet werden. Die Verbindungen 2–5 sind Mono- bzw. Dicarbonylverbindungen, die in  $\alpha$ -Position zur C=O-Gruppe eine Dicyanmethylenkomponente aufweisen.



\* Herr Prof. O. Hromatka, Wien, zum 65. Geburtstag gewidmet.

2-Dicyanmethylen-1,3-indandion (**2**) ist nach Junek und Sterk<sup>2</sup> durch eine Retro-Michael-Reaktion aus Indandion und **1** leicht zugänglich. 9-Dicyanmethylen-9,10-dihydrophenanthren-10-on (**3**) ist das isolierbare Primärprodukt<sup>3</sup> bei der Darstellung des blauvioletten Farbstoffes aus Phenanthrenchinon und Malonitril; analog wird das 1-Dicyanmethylenacenaphthen-2-on (**4**) erhalten.<sup>4</sup> Durch Kondensation von Benzil mit monomerem Malonitril gelangt man zum 2-Benzoyl-2-phenyläthylen-1,1-dicarbonitril (**5**).<sup>5</sup>

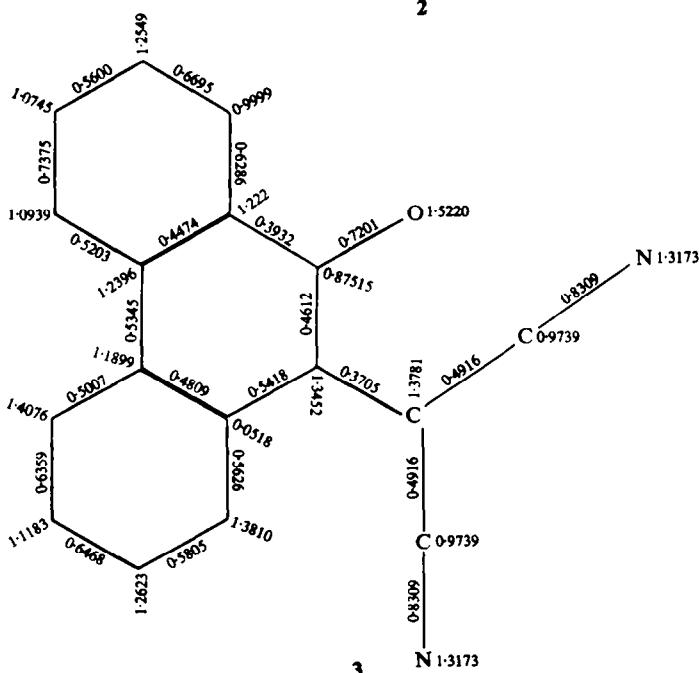
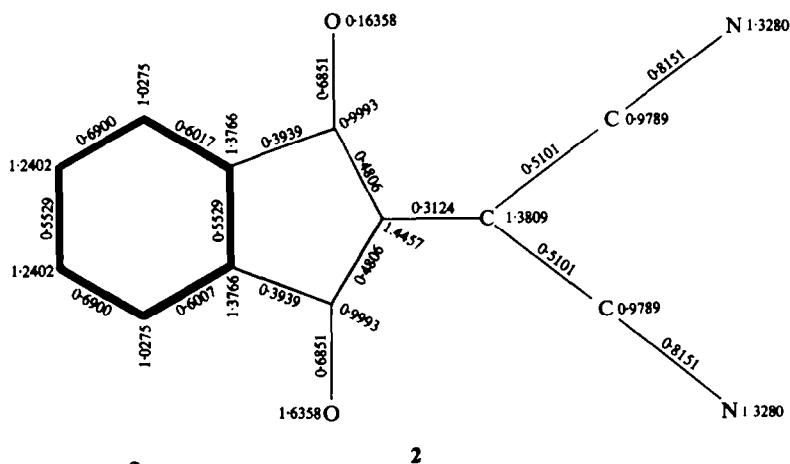
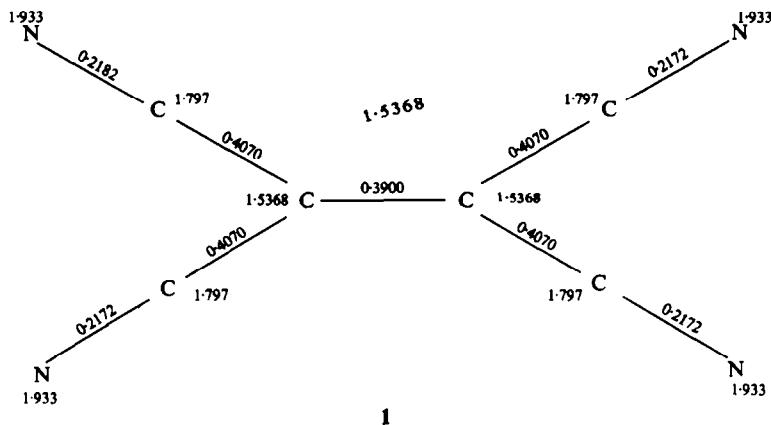
**2–5** sind also durchwegs Produkte, die in Beziehung auf das Tetracyanäthylen einen heteroanalogen Bau aufweisen, d.h. anstelle von zwei Nitrilgruppen sind Reste vorhanden, welche in  $\alpha$ -Position zur verbleibenden Dicyanmethylengruppierung eine bzw. zwei Carbonylfunktionen enthalten.

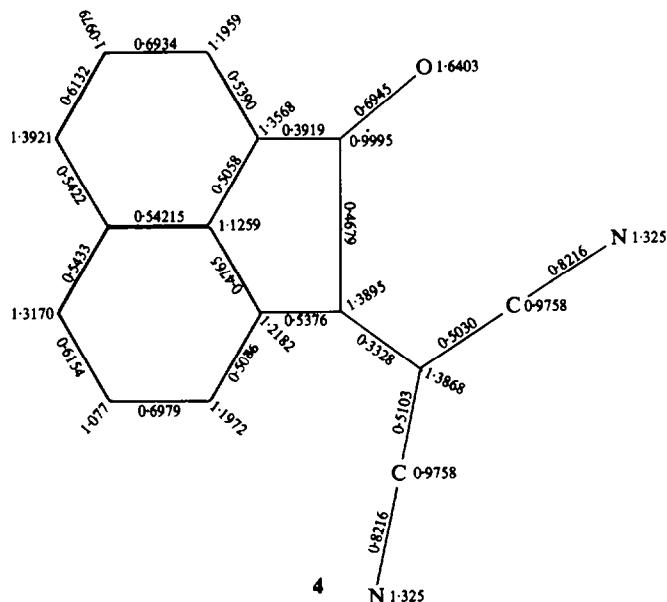
Diese Erscheinung ist besonders beim 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion (**2**) in auffälligem Masse gegeben. Die vorerst rein formelle Übereinstimmung findet aber einen konkreten Beweis bei der Umsetzung mit Stickstoffbasen. So ist es z. B. im Indandion- bzw. Phenanthrenonderivat **2** und **3** nicht möglich, mit Alkyl- bzw. Arylaminen oder Hydrazinen eine nucleophile Reaktion an der Carbonylgruppe durchzuführen. Sowohl **2** wie auch **3** reagieren mit den genannten Basen so, dass der Angriff der letzteren an demjenigen C-Atom erfolgt, welches die beiden Cyangruppen trägt. Unter Eliminierung von Blausäure stabilisiert sich dann das Primärraddukt zu einem subst. Amin bzw. Hydrazin, wie im Reaktionsweg A des Formelschemas angegeben (siehe dazu Junek und Mit<sup>3,4,6,7</sup>). In den Dicyanmethylenderivaten **4** und **5** ist diese Art der Umsetzung nicht mehr so deutlich ausgeprägt.

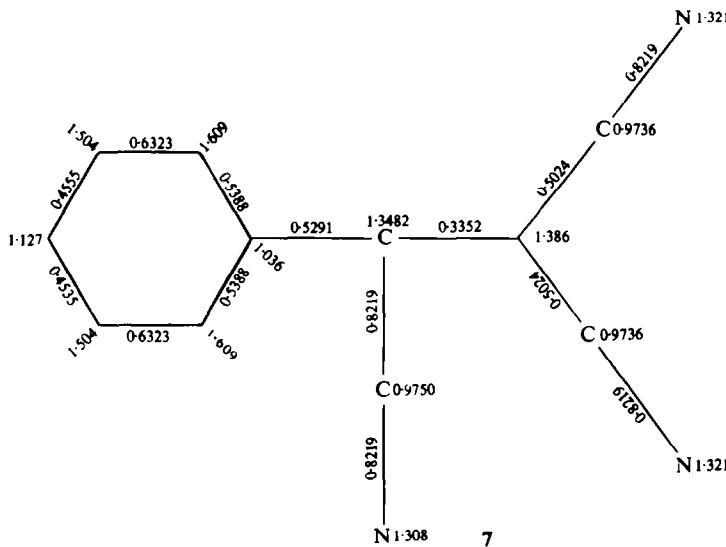
Diese Amin-HCN-Austauschreaktion ist aber eine sehr charakteristische Eigenschaft des Tetracyanäthylens.<sup>8</sup> Es konnte daher angenommen werden, dass Angaben über die Elektronendichte in den Verbindungen **2–5** Hinweise auf das reaktive Verhalten dieser Cyanäthylenderivate geben würden.

Der Versuch einer Berechnung mit Hilfe der HMO-Methode sowie des  $\omega$ -Verfahrens schien daher von besonderem Interesse. Bei der Verwendung der von Polansky<sup>9</sup> angegebenen Heteroparameter für die Nitrilgruppe ( $h\text{C} = 0.05$ ,  $h\text{N} = 0.30$ ,  $k\text{C}\equiv\text{N} = 1.50$ ) ergeben sich nachstehende MO-Diagramme, die innerhalb der Verbindungsreihe **2–5** in den wesentlichen Punkten wie z. B. der Bindungsordnung und der Ladungsdichte eine sehr gute Übereinstimmung aufweisen. So beträgt die Bindungsordnung für die Nitrilgruppe in allen Fällen ca. 2.82, während die Carbonylgruppe eine solche von ca. 1.70 aufweist und die kleinen Unterschiede mit dem Frequenzgang der einzelnen  $\text{C}=\text{O}$ -Gruppen parallel laufen. Ebenso ist generell in allen Verbindungen die geringe Bindungsordnung der Äthylenbindung der Dicyanmethylengruppierung zu beobachten, deren Werte unter jener der 2–3 Bindung im Butadien liegen. Auch das ähnliche Verhalten hinsichtlich der Ladungsdichte — siehe MO-Diagramme — macht das Vorliegen einer — trotz Strukturunterschied — homologen Reihe von Dicyanmethylenabkömmlingen offensichtlich. Im Gegensatz dazu stehen, wie nicht anders zu erwarten, die übrigen angeführten Nitrile (Tetracyanäthylen, Benzonitril und Phenyltricyanäthylen), welche hinsichtlich Bindungsordnung und Ladungsdichte teilweise sehr weit von obigen Werten abweichen. So beträgt z. B. die Bindungsordnung im Tetracyanäthylen nur 2.21 für die  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Gruppe, was dem tatsächlichen Bindungsausgleich Rechnung trägt. In den beiden anderen Nitrilen sind — wie ersichtlich — die Unterschiede nicht so ausgeprägt.

Dieses Ergebnis macht zwar ein ähnliches Verhalten der Verbindungen **2–5** a





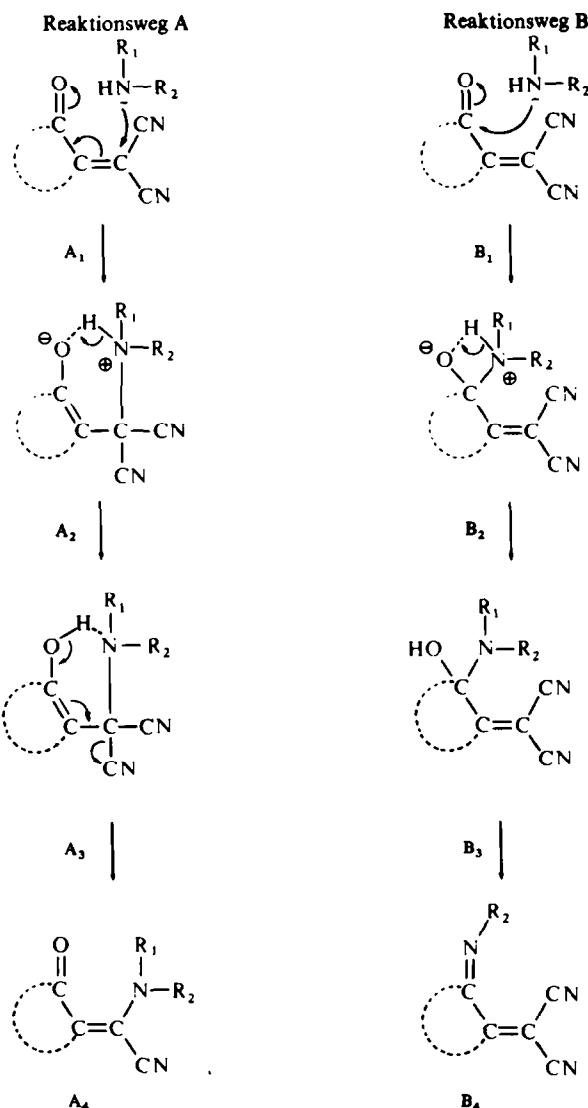


priori sehr wahrscheinlich, es ist jedoch nicht dazu angetan, im speziellen eine Erklärung für die Tendenz, von **2** und **3** unter HCN-Abspaltung zu reagieren, darzustellen. Diese Erklärung kann am besten durch vergleichende Betrachtung der verschiedenen möglichen Zwischen- und Endprodukte sowie Übergangszustände erreicht werden. Bei der Anwendung des HMO-Formalismus auf diese zeigt es sich, dass der Ablauf A (siehe Formelschema) über das polare Zwischenprodukt unter HCN-Eliminierung energetisch wesentlich günstiger liegt. Die Auffindung des Anbadons A2 bei tiefer Temperatur<sup>7</sup> liefert dafür die experimentelle Bestätigung.

Das Formelschema zeigt am 2-Dicyanmethylen-1,3-indandion (**2**) die beiden möglichen Reaktionswege, die Amin-HCN-Austauschreaktion A und die nukleophile Substitution am Carbonyl B, wobei die Energiewerte für Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukt gerechnet sind. Die einzelnen Energiebeträge sind für die Verbindungen **2–5** in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Berechnung der Lokalisationsenergien ermöglicht dabei die vergleichende Betrachtung der unterschiedlichen Reaktionswege, auf die benötigte Wärmetonung hin.

Aus diesen einfachen Berechnungen kann, wie aus obiger Tabelle ersichtlich, eine völlige Übereinstimmung der theoretischen Überlegungen mit dem Experiment abgeleitet werden. Im Falle des Acetonaphthenchinonmalodinitrils (**5**) ist dabei wegen des relativ geringen Energieunterschiedes zwischen beiden Formen noch die Möglichkeit einer Reaktion der C=O-Gruppe nach Schema B gegeben.

Zur gleichen Aussage führt auch die Untersuchung unter Anwendung der  $\omega$ -Methode. Die Korrelation der berechneten Anregungsenergien und der gemessenen UV-Spektren ist dabei als Kriterium für die Wahl von  $\omega'$  und  $\omega$  herangezogen worden. Die "self consistence" hinsichtlich der Ladungsdichte ist in allen Fällen spätestens im 4. Iterationsschritt eingetreten. Die Übereinstimmung der Anregungsenergie mit dem Absorptionsmaximum im UV-Spektrum ist in Abb. 1 dargestellt.



Die aus Anwendung der  $\omega$ -Methode gewonnenen Energiewerte für Zwischen- und Endprodukte sind ebenfalls in Tabelle 1 zusammengefasst. Es lässt sich somit auch hier zeigen, dass die Zwischenprodukte A einerseits mit deutlich geringerem Energieverlust erreicht werden und andererseits die Endprodukte A eine wesentlich höhere Delokalisierungsenergie aufweisen.

TABELLE 1. ENERGIEBETRÄGE IN  $\beta$  EINHEITEN HMO-METHODE

	Ausgangszustand	Übergangszustand		Endzustand	
		A	B	A	B
2	27.602	24.573	23.376	27.085	25.428
3	30.313	26.967	26.391	28.477	29.964
4	29.685	26.081	25.471	29.531	27.500
5	27.929	24.341	23.620	26.867	25.751

$\omega, \omega'$ METHODE					
	Ausgangszustand	Übergangszustand	Endzustand	A	B
2	17.132	15.164	10.646	19.848	14.662
3	20.846	17.546	14.139	21.285	17.882
4	20.213	16.755	14.725	21.093	17.079
5	17.422	12.785	10.785	19.488	15.258

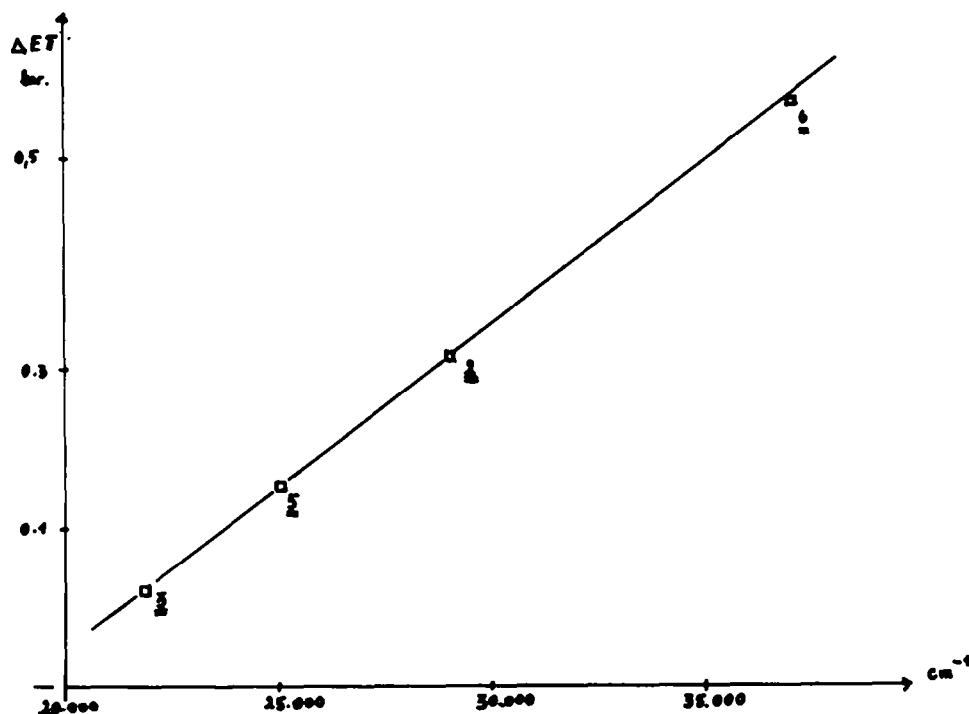


ABB. 1.

Die Berechnung nach dem HMO- und  $\omega$ -Verfahren erfolgte auf der UNIVAC 494 des Grazer Rechenzentrums, mit Hilfe eines Programmes von Paudler.<sup>10</sup> Zur Aufnahme der UV-Spektren diente ein Beckman DB2.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- <sup>1</sup> Siehe dazu den Übersichtsartikel, *The Chemistry of Malonitrile*, F. Freeman, *Chem. Rev.* **69**, 591 (1969)
- <sup>2</sup> H. Junek und H. Sterk, *Tetrahedron Letters* **40**, 4309 (1969)
- <sup>3</sup> H. Junek, H. Hamböck und B. Hornischer, *Monatsh. Chem.* **98**, 315 (1967)
- <sup>4</sup> H. Junek, H. Hamböck und H. Sterk, *Ibid.* **99**, 1028 (1968)
- <sup>5</sup> H. Junek, B. Hornischer und H. Hamböck, *Ibid.* **100**, 503 (1969)
- <sup>6</sup> H. Junek, H. Binder, H. Sterk und H. Hamböck, *Ibid.* **99**, 2195 (1968)
- <sup>7</sup> H. Aigner, H. Junek und H. Sterk, *Ibid.* **101**, 1145 (1970)
- <sup>8</sup> B. C. McKusick, R. E. Heckert, T. L. Cains, D. D. Coffman und H. F. Mower, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2806 (1958)
- <sup>9</sup> O. E. Polansky und M. Grassberger, *Monatsh. Chem.* **94**, 647 (1963)
- <sup>10</sup> W. W. Paudler, Privatmitteilung