

- Nonius (1998). *COLLECT. Data Collection Software*. Nonius BV, Delft, The Netherlands.
- Otwinowski, Z. & Minor, W. (1997). *Methods in Enzymology*, Vol. 276, *Macromolecular Crystallography*, Part A, edited by C. W. Carter & R. M. Sweet, pp. 307–326. New York: Academic Press.
- Sheldrick, G. M. (1997). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. University of Göttingen, Germany.
- Spek, A. L. (1995). *PLUTON. Molecular Geometry Program*. Version of July 1995. University of Utrecht, The Netherlands.
- Spek, A. L. (1998). *PLATON. Molecular Geometry Program*. Version of September 1998. University of Utrecht, The Netherlands.

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 1730–1733

## Triterpenoide. XVI.† 2-Formylderivate des Oleanonsäure-methylesters und Allo-betulons

ANDRZEJ GZELLA

*Lehrstuhl für Organische Chemie der K. Marcinkowski Universität der Medizinischen Wissenschaften Poznań, ul. Grunwaldzka 6, 60-780 Poznań, Polen. E-mail: akgzella@eucalyptus.usoms.poznan.pl*

(Eingegangen am 22. März 1999; angenommen am 4. Juni 1999)

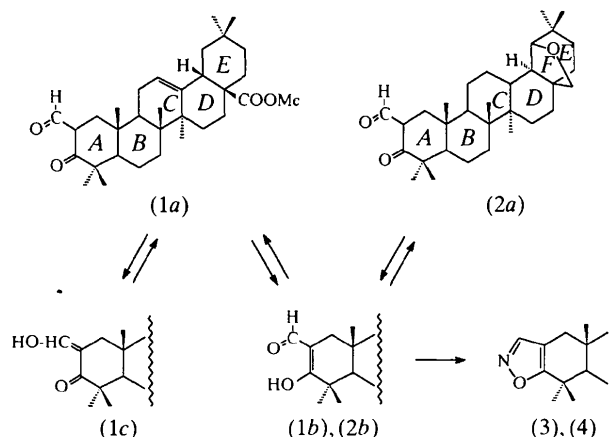
### Abstract

The formylation products of 3-oxo-18 $\beta$ -olean-12-en-28-oic acid methyl ester (oleanonic acid methyl ester) and 19 $\beta$ ,28-epoxy-18 $\alpha$ -oleanan-3-on (*allo*-betulon) by the method of Govardhan, Reddy, Ramaiah & Rao [*J. Indian Chem. Soc.* (1983), pp. 858–860] have the structure of the corresponding methyl 2-formyl-3-hydroxy-18 $\beta$ -olean-2,12-dien-28-oate [C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>, (1*b*)] and 19 $\beta$ ,28-epoxy-3-hydroxy-18 $\alpha$ -olean-2-ene-2-carbaldehyde [C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>, (2*b*)]. These enols are stabilized by short intramolecular O2—H2A···O1 hydrogen bonds between the O atoms of the C3-hydroxy and C31-carbonyl groups and conjugation systems of C3=C2—C31=O1. The enol structure is in agreement with our earlier observation that compounds (1*b*) and (2*b*) on treatment with hydroxylamine hydrochloride are not converted into [3,2-*c*]- but [2,3-*d*]isoxazoles [Gzella, Linkowska, Zaprutko & Wrzeciono (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1031–1034]. Rings A and C in (1*b*) have a distorted sofa form. The ring A in (2*b*) has an intermediate conformation between a sofa and half-chair. Ring C in (2*b*) and rings B, D and E in (1*b*) and (2*b*) take the chair conformation. Rings D/E are *cis*-fused in (1*b*) and *trans*-fused in (2*b*). The axial O3 and C28 atoms in (2*b*) are  $\beta$  oriented and form together with the C17, C18 and C19

atoms the five-membered ring F, which has an envelope conformation.

### Kommentar

Bei der Umsetzung von 3-Ketotriterpenderivaten mit Ethylformiat und Dimethylformamid (Govardhan *et al.*, 1983) bzw. Isopentylformiat (Ruzicka *et al.*, 1934) in Gegenwart von Natriummethylat bzw. Natriumethylat entstehen die entsprechenden 2-Formyl-derivate. Auf Grund spektroskopischer Untersuchungen (UV, IR, <sup>1</sup>H NMR) haben Govardhan *et al.* (1983) gezeigt, daß es sich bei dem so dargestellten 2-Formyl-derivat des 3-Oxo-18 $\beta$ -olean-12-en-28-säure-methylesters (Oleanonsäure-methylesters) um konstitutionsisomere Verbindungen (1*a*)/(1*c*) handelt. In dieser Mitteilung wird über die Röntgenstrukturanalyse der Formylierungsprodukte des erwähnten Methylesters und des 19 $\beta$ ,28-Epoxy-18 $\alpha$ -oleanan-3-ons (*Allo*-betulons) berichtet und gezeigt, daß diese Verbindungen im Kristall in der Enolform (1*b*) und (2*b*) vorliegen.



Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse der Verbindungen (1*b*) und (2*b*) sind in den Abb. 1 und 2, und in den Tabellen 1–5 zusammengefaßt.

Die Enolformen (1*b*) und (2*b*) sind durch kurze intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen O2—H2A···O1 (Tabellen 2 und 4, Abb. 1 und 2) stabilisiert. Die Enolformen (1*b*) und (2*b*) sind zusätzlich durch die Ausbildung des konjugierten Systems C3=C2—C31=O1 stabilisiert. Bei (1*b*) sind die Bindungen C2=C3 [1,372 (2) Å] und C31=O1 [1,258 (2) Å] um etwa 14 bzw. 16 Standardabweichungen länger als die normalen Doppelbindungslängenwerte [C=C(—CO): 1,340 (1); (Csp<sup>2</sup>—)C=O: 1,222 (1) Å] (Allen *et al.*, 1987), die Bindungslänge C2—C31 [1,408 (2) Å] um etwa 25 Standardabweichungen kürzer im Vergleich mit der normalen Einfachbindung [(C=C)C—C(=O): 1,465 (1) Å] (Allen *et al.*, 1987). Es ist auch bemerkenswert, daß sich die Bindungslängen C3—O2 und C31=O1 nur um 0,060 (3) Å voneinander unterscheiden

† Teil XV: Zaprutko (1999).

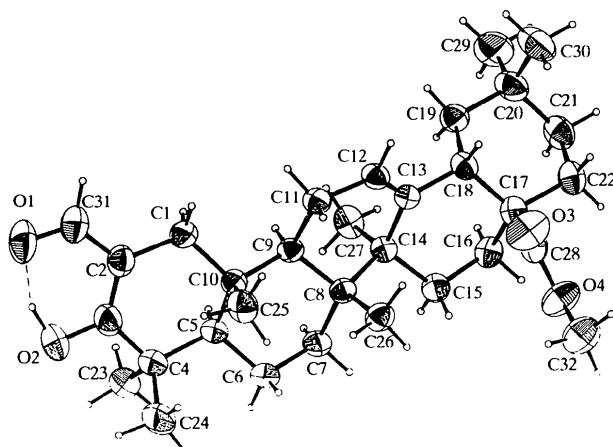


Abb. 1. Molekülstruktur von (1b) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%).

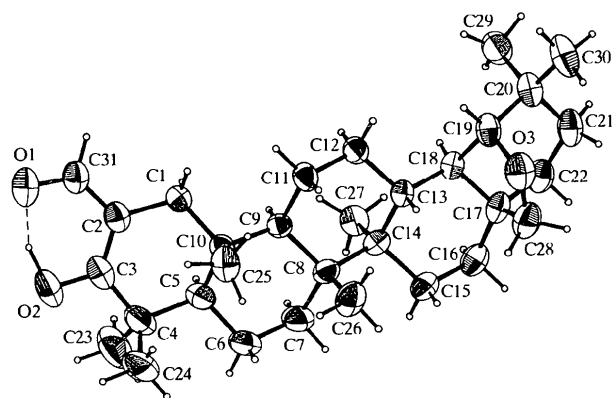


Abb. 2. Molekülstruktur von (2b) (Wahrscheinlichkeitsniveau der Ellipsoide 50%).

(Tabelle 1). Für die Verbindung (2b) wurden ähnliche Bindungslängenwerte im Bereich des konjugierten Enolsystems aufgefunden (Tabelle 3). In Tabelle 5 wurden die analysierten Bindungslängenwerte von (1b) und (2b) mit entsprechenden Literaturdaten zusammengestellt. Wie zu sehen ist, stimmen die verglichenen Daten weitgehend überein.

In unserer vorangehenden Mitteilung (Gzella *et al.*, 1999) wurde gezeigt, daß die Umsetzung der 2-Formylderivate des Oleanonsäure-methylesters (1a)/(1b) und *Allo*-betulons (2a)/(2b) mit Hydroxylaminchlorid nicht zu den entsprechenden [3,2-*c*] sondern [2,3-*d*]Isoxazolderivaten [(3) und (4); Schema] führt. Dementsprechend müßten die erwähnten Formylderivate auch in Lösungen vorwiegend oder auch nur in der Enolform (1b) und (2b) vorliegen.

Der C12—C13 Bindungslängenwert von 1,325 (2) Å im Ring C von (1b) bestätigt die Lage der Doppelbindung zwischen den erwähnten Kohlenstoffatomen.

Die relativ großen Bindungswinkel C4—C5—C10 im Ring A von 116,81 (14)° [Verbindung (1b)] bzw.

115,71 (15)° [Verbindung (2b)] wie auch C8—C9—C10 im Ring B von 117,85 (12)° [Verbindung (1b)] bzw. 117,29 (11)° [Verbindung (2b)] werden durch sterische Abstoßung zwischen den axialen Methylgruppen C24, C25 und C26 hervorgerufen. Die nichtbindenden Atomabstände zwischen den Kohlenstoffatomen C24/C25 und C25/C26 betragen 3,352 (3) und 3,359 (2) Å [Verbindung (1b)] und 3,259 (3) und 3,249 (3) Å [Verbindung (2b)]. Ähnliche Beobachtungen haben wir hinsichtlich anderer Oleanolsäurederivative bereits beschrieben (Gzella *et al.*, 1986, 1987).

Die Atome der Estergruppe am C17-Atom in (1b) sind koplanar. Der Torsionswinkel C18—C17—C28—O3 von  $-22,7(2)^\circ$  weist auf die Mittellage der C28=O3 Carbonylgruppe zwischen synperiplanarer und synklinarer Stellung zur C17—C18 Bindung hin.

Aus der Analyse der Torsionswinkel geht hervor, daß die Ringe A und C in (1b) in deformierter Sofaform vorliegen [ $\Delta C_s^3 = 7,1(2)$ ,  $\Delta C_s^{12} = 7,55(15)$  (Duax & Norton, 1975)]. Der Ring A in (2b) nimmt eine Mittelform zwischen Sofa- und Halbsessel-Konformation ein [ $\Delta C_s^3 = 12,7(2)$ ,  $\Delta C_2^{2,3} = 12,8(2)$ ]. Der Ring C in (2b) und die Ringe B, D und E in (1b) und (2b) liegen in der Sesselform vor. Die Ringe D/E sind in (1b) *cis*, in (2b) *trans* verknüpft. Die Interplanarwinkel betragen 60,80 (4)° [Verbindung (1b)] und 14,13 (6)° [Verbindung (2b)]. Die axialen O3 und C28 Atome in (2b) sind  $\beta$  orientiert und bilden eine Epoxymethylenbrücke, welche die C17, C18 und C19 Atome in den fünfgliedrigen Ring F verknüpft. Dieser liegt in der Briefumschlagform vor.

Verbindung (1b) und das aus ihr erhaltene [2,3-*d*]Isoxazolderivat (3) (Gzella *et al.*, 1999) bilden isostrukturelle Einkristalle. Beide Verbindungen kristallisieren aus Methanol in derselben Raumgruppe. Die Gitterkonstanten *a*, *b*, *c* [Verbindung (1b)]: *a* = 6,8848 (8)/6,880 (1), *b* = 13,7645 (10)/13,803 (1), *c* = 29,628 (2)/29,389 (2) Å] und Atomkoordinaten im Bereich der Ringe A, B, C, D und E beider Verbindungen sind vergleichbar.

## Experimentelles

### Verbindung (1b)

#### Kristalldaten

C<sub>32</sub>H<sub>48</sub>O<sub>4</sub>  
*M<sub>r</sub>* = 496,70  
 Orthorhombisch  
 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>  
*a* = 6,8848 (8) Å  
*b* = 13,7645 (10) Å  
*c* = 29,628 (2) Å  
*V* = 2807,7 (4) Å<sup>3</sup>  
*Z* = 4  
*D<sub>x</sub>* = 1,175 Mg m<sup>-3</sup>  
*D<sub>m</sub>* nicht gemessen

Cu K $\alpha$  Strahlung

$\lambda$  = 1,54178 Å

Gitterparameter aus 44

Reflexen

$\theta$  = 13,3–28,0°

$\mu$  = 0,588 mm<sup>-1</sup>

*T* = 293 (2) K

Nadel

0,50 × 0,18 × 0,13 mm

Farblos

## Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4  
 Diffraktometer  
 $\omega$ -2 $\theta$  Abtastung  
 Absorptionskorrektur:  
 keine  
 5256 gemessene Reflexe  
 4984 unabhängige Reflexe  
 4384 Reflexe mit  
 $I > 2\sigma(I)$

$R_{\text{int}} = 0,016$   
 $\theta_{\text{max}} = 70,24^\circ$   
 $h = -8 \rightarrow 7$   
 $k = 0 \rightarrow 16$   
 $l = 0 \rightarrow 36$   
 2 Kontrollreflexe  
 alle 100 Reflexen  
 Intensitätsschwankung:  
 4,3%

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,034$   
 $wR(F^2) = 0,097$   
 $S = 1,050$   
 4984 Reflexe  
 342 Parameter  
 H-Atome: teils frei  
 verfeinert, teils mit  
 Restraints (s. Text)  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0573P)^2 + 0,3114P]$   
 wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$   
 $(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$

$\Delta\rho_{\text{max}} = 0,19 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,14 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 Extinktionskorrektur:  
 SHELXL97 (Sheldrick,  
 1997)  
 Extinktionskoeffizient:  
 0,0047 (3)  
 Atomformfaktoren aus  
*International Tables for  
 Crystallography* (Bd C)  
 Absolute Konfiguration:  
 Flack (1983)  
 Flack-Parameter = 0,0 (2)

Tabelle 1. Geometrische Parameter ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (1b)

O1—C31	1,258 (2)	C2—C3	1,372 (2)
O2—C3	1,318 (2)	C2—C31	1,408 (2)
O3—C28	1,196 (2)	C3—C4	1,505 (3)
O4—C28	1,327 (2)	C12—C13	1,325 (2)
C1—C2	1,506 (2)		
C3—C2—C31	118,65 (16)	C10—C5—C4	116,81 (14)
C3—C2—C1	121,83 (14)	C8—C9—C10	117,85 (12)
C31—C2—C1	119,49 (16)	C13—C12—C11	125,97 (13)
O2—C3—C2	121,05 (16)	C12—C13—C18	119,61 (13)
O2—C3—C4	114,33 (15)	C12—C13—C14	120,25 (13)
C2—C3—C4	124,61 (14)	C18—C13—C14	120,06 (12)

Tabelle 2. Wasserstoffbrückengeometrie ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (1b)

D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2—H2A...O1	1,03 (3)	1,52 (3)	2,491 (2)	155 (2)

## Verbindung (2b)

## Kristalldaten

C<sub>31</sub>H<sub>48</sub>O<sub>3</sub>  
 $M_r = 468,69$   
 Monoklin  
 $P2_1$   
 $a = 6,6351 (8) \text{\AA}$   
 $b = 12,7178 (10) \text{\AA}$   
 $c = 15,6807 (14) \text{\AA}$   
 $\beta = 95,000 (9)^\circ$   
 $V = 1318,2 (2) \text{\AA}^3$   
 $Z = 2$   
 $D_x = 1,181 \text{ Mg m}^{-3}$   
 $D_m$  nicht gemessen

## Datensammlung

Kuma Diffraction KM-4  
 Diffraktometer

$R_{\text{int}} = 0,024$   
 $\theta_{\text{max}} = 70,13^\circ$

 $\omega$ -2 $\theta$  Abtastung

Absorptionskorrektur:  
 $\psi$  Abtastung (North *et al.*, 1968)  
 $T_{\text{min}} = 0,846$ ,  $T_{\text{max}} = 0,956$   
 5181 gemessene Reflexe  
 4783 unabhängige Reflexe  
 4018 Reflexe mit  
 $I > 2\sigma(I)$

## Verfeinerung

Verfeinerung auf  $F^2$   
 $R[F^2 > 2\sigma(F^2)] = 0,037$   
 $wR(F^2) = 0,110$   
 $S = 1,049$   
 4783 Reflexe  
 322 Parameter  
 H-Atome: teils frei  
 verfeinert, teils mit  
 Restraint (s. Text)  
 $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0,0815P)^2 + 0,0122P]$   
 wobei  $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

 $h = -8 \rightarrow 7$ 

$k = -15 \rightarrow 15$   
 $l = 0 \rightarrow 19$   
 2 Kontrollreflexe  
 alle 100 Reflexen  
 Intensitätsschwankung:  
 4,4%

$(\Delta/\sigma)_{\text{max}} < 0,001$   
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0,16 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0,18 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$   
 Extinktionskorrektur: none  
 Atomformfaktoren aus  
*International Tables for  
 Crystallography* (Bd C)  
 Absolute Konfiguration:  
 Flack (1983)  
 Flack-Parameter = 0,1 (2)

Tabelle 3. Geometrische Parameter ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (2b)

O1—C31	1,249 (2)	O3—C19	1,445 (2)
O2—C3	1,320 (2)	C2—C3	1,377 (3)
O3—C28	1,427 (3)	C2—C31	1,407 (3)
C3—C2—C31	118,59 (16)	O2—C3—C4	114,55 (17)
C3—C2—C1	121,91 (17)	C2—C3—C4	124,51 (15)
C31—C2—C1	119,50 (16)	C10—C5—C4	115,71 (15)
O2—C3—C2	120,9 (2)	C8—C9—C10	117,29 (11)

Tabelle 4. Wasserstoffbrückengeometrie ( $\text{\AA}$ ,  $^\circ$ ) für (2b)

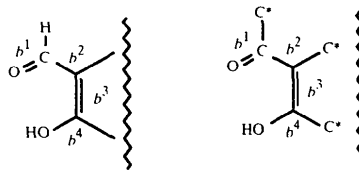
D—H...A	D—H	H...A	D...A	D—H...A
O2—H2A...O1	1,11 (4)	1,44 (4)	2,500 (3)	157 (3)

Tabelle 5. Vergleich der für (1b) und (2b) gefundenen Bindungslängen  $b^1$ – $b^4$  ( $\text{\AA}$ ) im konjugierten Enolsystem mit Literatur-Daten

	(1b)	(2b)	Literatur-Daten <sup>†</sup>
$b^1$	1,258 (2)	1,249 (2)	1,269 (6)
$b^2$	1,408 (2)	1,407 (3)	1,424 (8)
$b^3$	1,372 (2)	1,377 (3)	1,391 (7)
$b^4$	1,318 (2)	1,320 (2)	1,313 (7)

<sup>†</sup> Mittelwerte von sieben Strukturen: DAMPCX (Florenzia *et al.*, 1977); DEMRES, DEMROC, DEMRUI (Aono *et al.*, 1985); HACEHQ (Wajzman *et al.*, 1978); JOXZOL (Brough *et al.*, 1992); VFZLNA (Hufford *et al.*, 1980) [CSD Version 5.16;  $R \leq 0,07$ ;  $C^* = Csp^3$  (Allen & Kennard, 1993)].

Alle H-Atome wurden in (1b) und (2b) aus Differenz-Fourier-Synthesen ermittelt. Die (O2)H- und (C31)H-Atome in (1b) und (2b) wurden isotrop verfeinert. Die übrigen H-Atome wurden mit Hilfe des Reitermodells verfeinert. Die H-Atome der Methylgruppen wurden als starre Gruppen betrachtet;  $U(H) = 1,2U_{\text{äq}}(C)$ . Bei der Bestimmung der absoluten Konfigura-



tion von (1b) bzw. (2b) wurden 1911 bzw. 2248 Friedel-Reflexenpaare ausgewertet. Der Ursprung für Verbindung (2b) wurde nach der Methode von Flack & Schwarzenbach (1988) festgelegt.

Beide Verbindungen, Datensammlung: *Kuma KM-4 Software* (Kuma Diffraction, 1991); Zellverfeinerung: *Kuma KM-4 Software*; Datenreduktion: *Kuma KM-4 Software*; Lösung der Strukturen: *SHELXS97* (Sheldrick, 1997b); Verfeinerung der Strukturen: *SHELXL97* (Sheldrick, 1997a). Molekülgrafik: *ORTEPII* (Johnson, 1976) und *PLUTO* (Motherwell & Clegg, 1978). Beide Verbindungen, Programm für die Herstellung von Veröffentlichungsmaterialien: *SHELXL97*.

Ich danke Dr E. Linkowska und Dr L. Zaprutko für die Überlassung der untersuchten Verbindungen.

Ergänzende Daten für diese Veröffentlichung können vom elektronischen Archiv des IUCr (Referenz: JZ1350) bezogen werden. Zugangsmöglichkeiten für diese Daten werden auf der dritten Umschlagsseite beschrieben.

## Literatur

- Allen, F. H. & Kennard, O. (1993). *Chem. Des. Autom. News*, **8**, 31–37.
- Allen, F. H., Kennard, O., Watson, D. G., Brammer, L., Orpen, A. G. & Taylor, R. (1987). *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, pp. S1–19.
- Aono, T., Bieri, J. H., Hesse, M., Kostova, K., Lorenzi-Riatsch, A., Nakashita, Y. & Prewo, R. (1985). *Helv. Chim. Acta*, **68**, 1033–1053.
- Brough, P. A., Gallagher, T., Thomas, P., Wonnacott, S., Baker, R., Malik, K. M. A. & Hursthouse, M. B. (1992). *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* pp. 1087–1089.
- Duax, W. L. & Norton, D. A. (1975). In *Atlas of Steroid Structures*. New York: Plenum Press.
- Flack, H. D. & Schwarzenbach, D. (1988). *Acta Cryst.* **A44**, 499–506.
- Florencio, F., Smith-Verdier, P. & Garcia-Blanco, S. (1977). *Cryst. Struct. Commun.* **6**, 561–564.
- Govardhan, C., Reddy, R. P., Ramaiah, T. S. & Rao, T. V. (1983). *J. Indian Chem. Soc.* pp. 858–860.
- Gzella, A., Linkowska, E., Zaprutko, L. & Wrzecziono, U. (1999). *Acta Cryst.* **C55**, 1031–1034.
- Gzella, A., Zaprutko, L., Wrzecziono, U. & Gdaniec, M. (1986). *Acta Cryst.* **C42**, 1859–1862.
- Gzella, A., Zaprutko, L., Wrzecziono, U. & Jaskólski, M. (1987). *Acta Cryst.* **C43**, 759–762.
- Hufford, C. D., Oguntimein, B. O., Van Engen, D., Muthard, D. & Clardy, J. (1980). *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 7365–7367.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEPII*. Bericht ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, VStA.
- Kuma Diffraction (1991). *Kuma KM-4 User's Guide*. Kuma Diffraction, Wrocław, Polen.
- Motherwell, W. D. S. & Clegg, W. (1978). *PLUTO. Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*. Universität Cambridge, England.
- North, A. C. T., Phillips, D. C. & Mathews, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- Ruzicka, L., Frame, F. G., Leicester, H. M., Liguori, M. & Brünger, H. (1934). *Helv. Chim. Acta*, **17**, 426–442.
- Sheldrick, G. M. (1997a). *SHELXL97. Program for the Refinement of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Sheldrick, G. M. (1997b). *SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structures*. Universität Göttingen, Deutschland.
- Wajzman, E., Grabowski, M. J., Stepien, A. & Cygler, M. (1978). *Cryst. Struct. Commun.* **7**, 259–262.
- Zaprutko, L. (1999). *Pol. J. Chem.* **73**, 333–338.

*Acta Cryst.* (1999). **C55**, 1733–1736

## Novel compounds from 1,2-indanedione and 3,5-dimethoxyaniline

BRUCE TAYLOR, PATRICK J. CARROLL AND MADELEINE M. JOULLIÉ

*Department of Chemistry, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA 19104-6323, USA. E-mail: mjoullie@sas.upenn.edu*

(Received 3 August 1998; accepted 15 March 1999)

## Abstract

The reaction of 1,2-indanedione with 3,5-dimethoxyaniline was found to give several products. The initial mode of addition is thought to result from attack of nitrogen at the C2 position of 1,2-indanedione to generate an enamine, which can then undergo subsequent reactions producing 2,2'-bis(3,5-dimethoxyphenylamino)[3,3'-biindene]-1,1'-dione, C<sub>34</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, and two diastereomers of 11a'-[2-(3,5-dimethoxyphenylamino)-1-oxoinden-3-yl]-6',6a',11',11a'-tetrahydro-1',3'-dimethoxyspiro[indene-2(3H),6'-5'H-indeno[1,2-c]quinoline]-1,11'-dione as the dichloromethane solvate, 2C<sub>43</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>·2CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. X-ray crystal structures have been obtained for these three major products.

## Comment

Recently, 1,2-indanediones have been recognized as useful amino acid/amine reagents (Hauze *et al.*, 1998). The nature of the chromophore/fluorophore is not known and there is scant information in the literature regarding these reactions. Ninhydrin, on the other hand, has been investigated in great detail and, as much of the chemistry concerning ninhydrin relates directly to 1,2-indanediones, we thought that some of the reactions involving ninhydrin should be repeated with 1,2-indanediones.

Reactions involving ninhydrin and electron-rich anilines have been reported (Black *et al.*, 1994; Bullington & Dodd, 1993; Friedman, 1967; Shapiro & Chatterjee, 1970). These investigations have found that the products are highly dependent on both the aniline and the conditions employed. From these reactions, several possible products may be formed, as ninhydrin possesses multiple electrophilic sites and the anilines, in many cases, possess several nucleophilic sites. As a result, much debate has taken place as to the regiochemistry of these compounds (Bullington & Dodd, 1993; Shapiro & Chatterjee, 1970). These investigations prompted us to examine the reaction of 1,2-indanedione and 3,5-dimethoxyaniline. In this reaction, the chief mode of addition was reported to occur through the activated