

Klaus Hartke und Wolfgang Uhde

Heterosubstituierte Fulvene, VII¹⁾

Zur Isomerie und Tautomerie einiger heterosubstituierter Benzofulvene

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/Lahn

(Eingegangen am 23. März 1970)

2-Methoxy-3-acetyl-inden (**2**) kondensiert mit aliphatischen Aminen zu den *N*-substituierten 2-Amino-3-acetyl-indenen (**3**), die in Lösung als Tautomerengemische vorliegen und von Trialkyloxoniumtetrafluorboraten in die Alkoxy-amino-benzofulvene **5** übergeführt werden. Durch Alkylierung von **2** mit Oxoniumsalzen erhält man die *cis-trans*-isomeren Bis-alkoxy-benzofulvene **8**. 1-Acetyl-indanon-(2) (**9**) bildet mit aliphatischen Mercaptanen die Bis-alkylmercapto-benzofulvene **12**, deren *E*- und *Z*-Isomere mit dem Inden-Tautomeren **11** im Gleichgewicht stehen. Saure Hydrolyse von **12** liefert die 2-Alkylmercapto-3-acetyl-indene **13**, die mit Oxoniumsalzen zu den Alkoxy-alkylmercapto-benzofulvenen **14** reagieren. Fragen der Isomerie und Tautomerie werden an Hand von IR- und NMR-Spektren diskutiert.

Heterosubstituted Fulvenes, VII¹⁾

Isomerism and Tautomerism of some Heterosubstituted Benzofulvenes

2-Methoxy-3-acetylindene (**2**) condenses with aliphatic amines to give the *N*-substituted 2-amino-3-acetylindenes (**3**), which exist in solution as a mixture of tautomers and react with trialkyloxonium tetrafluoroborates to form the alkoxy(amino)benzofulvenes **5**. Direct alkylation of **2** with oxonium salts yields the *cis-trans* isomeric bis(alkoxy)benzofulvenes **8**. 1-Acetylindan-2-one (**9**) condenses with aliphatic mercaptans to give the bis(alkylthio)benzofulvenes **12**, the *E*- and *Z*-isomers of which are in equilibrium with the indene tautomer **11**. Acid hydrolysis of **12** leads to the formation of 2-alkylmercapto-3-acetylindenes **13** which react with oxonium salts to yield alkoxy(alkylmercapto)benzofulvenes **14**. Questions of isomeric and tautomeric structures are discussed on the basis of i. r. and n. m. r. spectra.

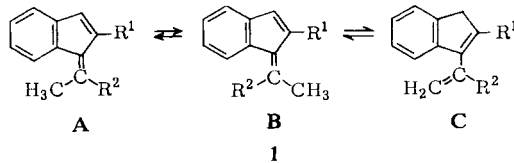
Bei nicht symmetrischer Substitution der Fulvene oder Benzofulvene können geometrische Isomere bezüglich der semicyclischen C=C-Doppelbindung auftreten (z. B. **1A** und **1B**). Tautomere (z. B. **1C**) hat man bisher jedoch nur für reaktive Zwischenstufen postuliert, um beispielsweise die Bildung von 2:1-Kondensationsprodukten aus Aldehyden bzw. Ketonen und Cyclopentadien bzw. Inden erklären zu können^{2,3)}. Die nachstehenden Untersuchungen einiger heterosubstituierter

¹⁾ VI. Mittel.: K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. 103, 2667 (1970).

²⁾ E. D. Bergmann, Chem. Reviews 68, 63 (1968).

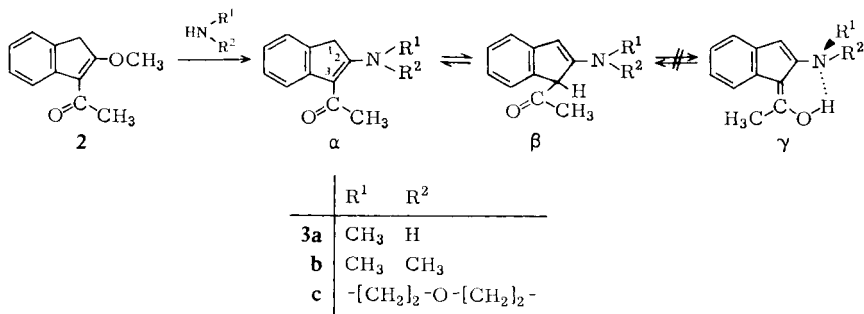
³⁾ Die Bildung derartiger 2:1-Kondensationsprodukte läßt sich allerdings auch unter Umgehung tautomerer Fulvenstrukturen zwanglos erklären.

Benzofulvene zeigen, daß sich bei geeigneter Substitution neben den geometrischen Isomeren **1A** und **1B** auch das Tautomere **1C** im Gleichgewichtsgemisch nachweisen läßt.



A. Alkoxy-amino-benzofulvene 5

Das 2-Methoxy-3-acetyl-inden (**2**)^{4a)} setzt sich mit aliphatischen Aminen leicht zu den entsprechenden *N*-substituierten 2-Amino-3-acetyl-indenen (**3**) um. Ist einer der beiden Substituenten R ein Wasserstoffatom wie in **3a**, so entstehen sehr beständige, durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke stabilisierte Verbindungen. Sind hingegen beide Substituenten R Alkylgruppen wie in **3b**^{4a)} oder **3c**, so kann nach Aussage von Molekülmodellen das Acetyl-enamin-System aus sterischen Gründen nicht mehr völlig planar angeordnet sein^{4b)}. Die in KBr aufgenommenen IR-Spektren der kristallinen Substanzen zeigen keine Absorption im Carbonylbereich oberhalb 1620/cm und bestätigen die Strukturen **3b α** und **3c α** . In Chloroform gelöste Proben von **3b** und **3c** weisen hingegen verschiedene zusätzliche Banden auf, u. a. bei 1701 bzw. 1704/cm, die den entsprechenden β -Tautomeren zuzuschreiben sind und auf eine teilweise Wanderung der Doppelbindung aus der 2.3- in die 1.2-Stellung hindeuten.



Die Kernresonanzspektroskopie liefert weitere Beweise (vgl. Tab. 1) und erlaubt Rückschlüsse auf die quantitative Zusammensetzung des im gewählten Lösungsmittel jeweils vorliegenden Gleichgewichtsgemisches. So besteht **3b** in DCCl₃ aus 72% α und 28% β , in C₆D₆ aus 60% α und 40% β . Bei **3c** ist infolge der größeren Raumerfüllung des Morpholinringes im Vergleich zur Dimethylaminogruppe bereits das β -Tautomere energetisch begünstigt: in DCCl₃ 40% α und 60% β .

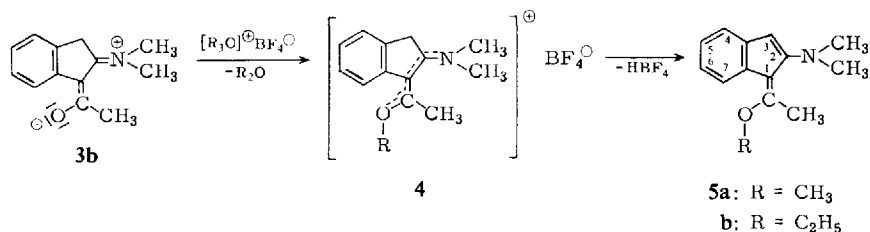
4) ^{4a)} W. Uhde und K. Hartke, Chem. Ber. **103**, 2675 (1970), vorstehend; ^{4b)} Über ähnliche Beobachtungen an Acetyl-enaminen des Cyclohexanons haben u. a. G. Opitz und E. Tempel, Liebigs Ann. Chem. **699**, 78 (1966), berichtet.

Tab. 1. NMR-Daten (DCCl_3) von **3b** und **3c** in τ (ppm)

	Tautomeres	CH_3CO	$-\text{CH}_2-$	1-H	3-H	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
3b	α	7.54	6.51			6.98
	β	8.24		5.68	4.50	7.15
3c	α	7.55	6.49			
	β	8.24		5.65	4.30	

Interessanterweise bleibt dieses Gleichgewicht auf die Tautomeren α und β beschränkt. Es erfolgt keine Enolisierung der Carbonylgruppe unter Bildung der Fulvene **3b γ** bzw. **3c γ** , wie dies analog z. B. für das Kondensationsprodukt aus Inden und Oxalsäure-diäthylester, den Indenyl-(1(3?))-glyoxylsäure-äthylester, beschrieben ist⁵⁾. Offenbar kann die hierfür erforderliche Energie nicht durch den Energiegewinn bei Ausbildung der Fulvenstruktur kompensiert werden.

Die Bildung eines Fulvens läßt sich jedoch durch *O*-Alkylierung der Acetylgruppe mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten erzwingen, wie wir am Beispiel von **3b** fanden. Die dabei primär entstehenden Salze **4** gehen durch Deprotonierung in die heterosubstituierten Benzofulvene **5** über.



Von den beiden möglichen geometrischen Isomeren bezüglich der semicyclischen Doppelbindung konnte nur eines isoliert werden. Auch durch Säurekatalyse ließ sich im Gegensatz zu den später diskutierten Benzofulvenen **8**, **12** und **14** keine Isomerisierung erreichen. Aus diesem Grund ist die in Formel **5** willkürlich gewählte *E*-Konfiguration nicht gesichert.

B. Bis-alkoxy-benzofulvene **8**

Auch das 2-Methoxy-3-acetyl-inden (**2**) läßt sich mit Trialkyloxoniumtetrafluoroboraten alkylieren und zu den heterosubstituierten Benzofulvenen **8** deprotonieren. Bei der Äthylierung entsteht erwartungsgemäß ein Gemisch der beiden möglichen geometrischen Isomeren **8b** (*Z*) und **8b** (*E*), die wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit chromatographisch jedoch nicht getrennt werden konnten⁶⁾.

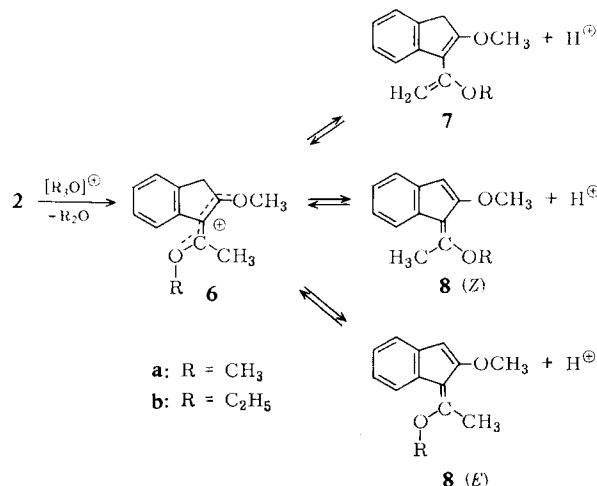
In dem erhaltenen Gemisch überwiegt das *Z*-Isomere geringfügig; genauere, prozentuale Angaben sind wegen weitgehender Überlagerung der Banden im NMR-Spektrum nicht möglich. Wir vermuten, daß auch **8a** als *cis-trans*-Isomerengemisch

⁵⁾ J. Thiele und M. Rüdiger, Liebigs Ann. Chem. **347**, 275 (1906); W. Wislicenus und W. Henrich, ebenda **436**, 9 (1924); A. H. Bone und L. A. Cort, J. chem. Soc. [London] **1962**, 1986.

⁶⁾ Selbst im Kühlschrank lassen sich die Benzofulvene **8** nur wenige Tage unzersetzt aufbewahren.

anfällt, obwohl keine getrennten NMR-Signale für die Einzelkomponenten auftreten. **8a** schmilzt nämlich relativ unscharf, und auch die Zugabe von Säuren bewirkt nicht die für **8b**, **12** und **14** beobachtete Isomerisierung.

Die in Tab. 2 angegebene Strukturzuordnung stützt sich u. a. auf Untersuchungen von *Lempert-Sreter* und *Sohar*⁷⁾ an Äthyliden-inden-Derivaten. Molekülmodelle zeigen, daß auf Grund der planaren Fulvenstruktur die Methylgruppe im *Z*-Isomeren dem Benzolring sehr nahe kommt und ihr NMR-Signal im Vergleich zum *E*-Isomeren infolge des Ringstromeffektes zu tieferem Feld verschoben sein sollte. Diese Differenz ist zwar für **8b** relativ gering, kommt aber bei anderen heterosubstituierten Benzofulvenen deutlich zum Ausdruck.



Tab. 2. NMR-Daten (DCCl₃, **5** in Aceton-d₆) der heterosubstituierten Benzofulvene **5**, **8**, **12** und **14** in τ (ppm)

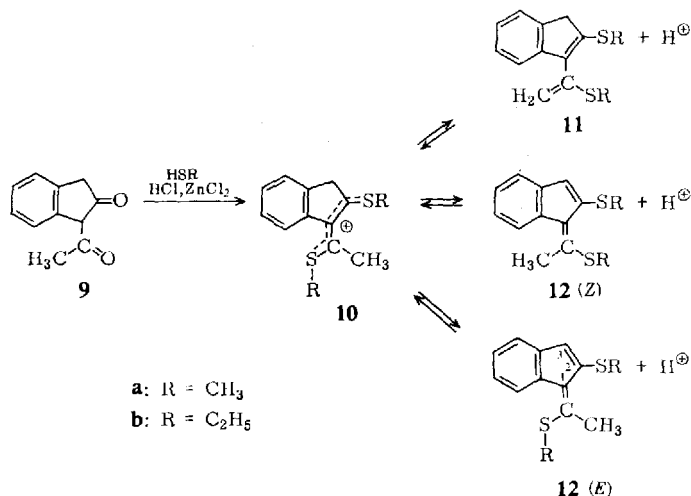
	Isomeres	=C-CH ₃ (s)	3-H (s)	7-H (m)	andere Signale
5a	?	7.44	4.07	2.15	7.40 (s), N(CH ₃) ₂ 6.15 (s), OCH ₃
5b	?	7.40	4.02	2.05	7.37 (s), N(CH ₃) ₂ 5.80 (q), 8.58 (t), OC ₂ H ₅
8a	<i>E</i> und <i>Z</i>	7.58	4.32	2.15	6.22 (s), 2 OCH ₃
8b	<i>Z</i>	7.56	4.33	2.0–2.3	6.22 (s), OCH ₃ 5.93 (q), 8.62 (t), OC ₂ H ₅
	<i>E</i>	7.58	4.37	2.0–2.3	6.22 (s), OCH ₃ 6.02 (q), 8.62 (t), OC ₂ H ₅
12a	<i>Z</i>	7.35	3.62	1.65	7.62 (s), 2 SCH ₃
	<i>E</i>	7.41	3.62	2.42	7.60 (s), 2 SCH ₃
12b	<i>Z</i>	7.24	3.47	1.52	7.10 (q), 7.04 (q) } 2 SC ₂ H ₅ 8.67 (t), 8.64 (t) }
	<i>E</i>	7.33	3.51	2.40	
14	<i>Z</i>	7.36	3.47	1.95	5.89 (q), 8.57 (t), OC ₂ H ₅ 7.11 (q), 8.64 (t), SC ₂ H ₅
	<i>E</i>	7.53	3.70	2.53	

⁷⁾ *M. Lempert-Sreter* und *P. Sohar*, Acta chim. Acad. Sci. hung. **54**, 203 (1967), C. A. **68**, 48892 y (1968).

In stärker saurem Medium, z. B. in Deuterotrifluoressigsäure, beobachtet man die Protonierung der Benzofulvene **8** unter Rückbildung der Salze **6**. Das nach 15 Min. aufgenommene NMR-Spektrum läßt bereits eine weitgehende Deuterierung der 1-Stellung des Indenringes erkennen. Interessanterweise geht auch die Intensität des C-Methyl-Signals im Verlaufe von 2 Stdn. um etwa 75% zurück. Hieraus muß man folgern, daß neben den Fulvenen **8** (*Z*) und **8** (*E*) auch das Inden **7** mit dem Kation **6** im Gleichgewicht steht.

C. Bis-alkylmercapto-benzofulvene **12**

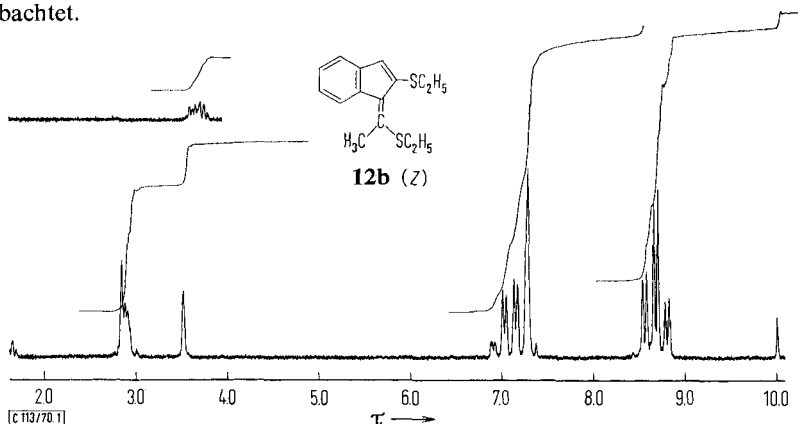
Diese Beobachtungen wurden an den strukturanalogen Bis-alkylmercapto-benzofulvenen **12** bestätigt und ergänzt. Kondensiert man 1-Acetyl-indanon-(2) (**9**) mit Methyl- oder Äthylmercaptan in Gegenwart von Chlorwasserstoff und Zinkchlorid, so erhält man die Bis-alkylmercapto-benzofulvene **12** als *cis-trans*-Isomerengemische von wechselnder prozentualer Zusammensetzung, die sich chromatographisch nicht in die reinen *E*- und *Z*-Isomeren trennen lassen. Durch eine besondere Aufarbeitung des Reaktionsansatzes gelang es jedoch, **12b** (*Z*) rein zu isolieren. In kristalliner Form sind die Bis-alkylmercapto-benzofulvene **12** sehr beständig und können monatelang ohne Vorsichtsmaßnahmen unzersetzt aufbewahrt werden. Um so auffälliger ist ihre Labilität in Lösung. In Benzol oder säurefreiem Deuteriochloroform erhält man für



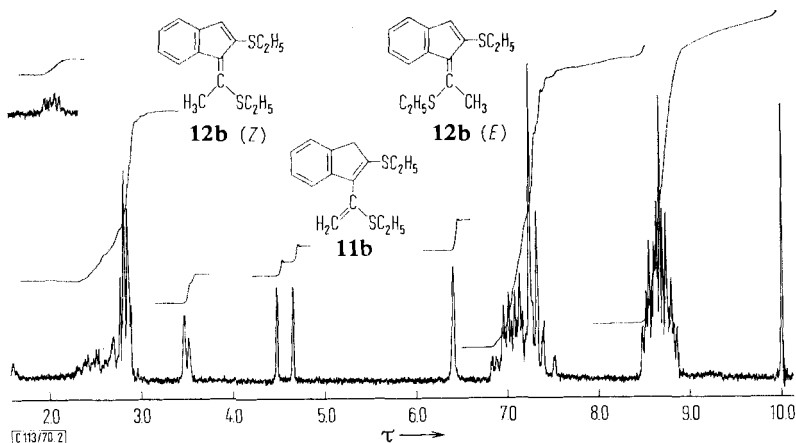
12b (*Z*) ein NMR-Spektrum (vgl. Abbild. 1), das die vorgeschlagene Konstitution beweist. Bereits geringste Säurespuren, wie sie in chlorierten Kohlenwasserstoffen in der Regel vorhanden sind, katalysieren die Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen den beiden geometrischen Isomeren **12b** (*Z*) und **12b** (*E*) sowie dem Tautomeren **11b** mit Indenstruktur. Im zugehörigen NMR-Spektrum (vgl. Abbild. 2) heben sich deutlich drei Singulets bei τ 4.48, 4.65 und 6.41 ppm ab, von denen die ersten beiden den Vinylprotonen, das letzte der cyclischen Methylengruppe in **11b** zuzuordnen ist. Das Fehlen einer Kopplung zwischen den Vinylprotonen überrascht nicht, da die Größe der Kopplungskonstanten von Vinylsulfiden häufiger unterhalb der Auflösungsgrenze

der NMR-Spektrometer liegt⁸⁾. Aus der Intensität geeigneter Signalgruppen errechnet sich die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches zu 25% **12b** (*E*), 40% **12b** (*Z*) und 35% **11b**. Das niedrigere Homologe **12a** ergibt bei Säurekatalyse ein Gemisch von 25% **12a** (*E*), 45% **12a** (*Z*) und 30% **11a**.

Diese Interpretation wird durch Deuterierungsversuche gestützt, die das Vorliegen eines Gleichgewichtes zwischen den drei Komponenten bestätigen. Schüttelt man eine Deuteriochloroformlösung von **12**, die Spuren Chlorwasserstoff enthält, mit D₂O, so tauschen die Protonen am C-3 des Indenringes sowie die der C-Methyl- bzw. C-Methylengruppe relativ schnell gegen Deuterium aus. Trotz zahlreicher Versuche ist es uns nicht gelungen, das Gemisch der drei Substanzen aufzutrennen. Bei den verschiedenen chromatographischen Arbeitsweisen wurde jeweils weitgehende Zersetzung beobachtet.



Abbild. 1. NMR-Spektrum (DCCl₃) von **12b** (*Z*)



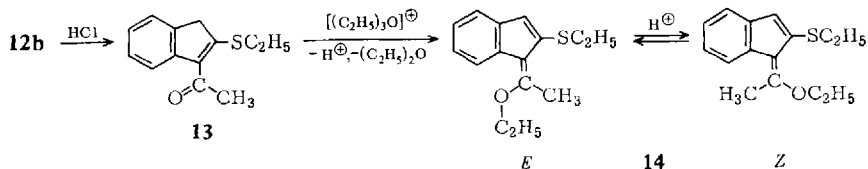
Abbild. 2. NMR-Spektrum (DCCl₃) von **12b** nach Säurezugabe:
25% **12b** (*E*), 40% **12b** (*Z*) und 35% **11b**

⁸⁾ Vgl. z. B. NMR-Spectra Catalog, Bd. I, Nr. 36 und 226 der Varian Associates, Palo Alto 1962. W. Brügel, Kernresonanzspektrum und chemische Konstitution, Bd. I, S. 91, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1967.

Aus Molekülmodellen geht hervor, daß rein sterische Faktoren für die offensichtliche Destabilisierung der Bis-alkylmercapto-benzofulvene **12** kaum verantwortlich sein können. Diese Aussage steht mit Versuchen zur Rotationsbeschleunigung um die semicyclische Fulven-Doppelbindung im Einklang. Eine solche Rotation sollte bei nicht planarer Anordnung der Substituenten in **12** energetisch begünstigt sein. Proben von **12b** (*E*) und **12b** (*Z*) zeigten in Chinolin bis zu Temperaturen von 180° jedoch keine Koaleszenz entsprechender NMR-Signale.

D. Alkoxy-alkylmercapto-benzofulvene **14**

Wäßrig-äthanolische Salzsäure hydrolysiert die Bis-alkylmercapto-benzofulvene **12** zu den 2-Alkylmercapto-3-acetyl-indenen. So erhält man z. B. aus **12b** das 2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (**13**)⁹⁾, das mit Triäthylxoniumtetrafluoroborat in 2-Äthylmercapto-1-[1-äthoxy-äthyliden]-inden (**14** (*E*)) übergeführt wird.



14 zeigt ähnliche Eigenschaften wie die Bis-alkoxy-benzofulvene **8**. Das in säurefreiem Deuteriochloroform aufgenommene NMR-Spektrum (vgl. Tab. 2) bestätigt das ausschließliche Vorliegen des *E*-Isomeren. Auch hier katalysieren Spuren von trockenem Chlorwasserstoff die augenblickliche Isomerisierung zu einem Gleichgewichtsgemisch von 30% **14** (*E*) und 70% **14** (*Z*) (in Deuteriochloroform). Ein Tautomer analog **11** mit Indenstruktur ist an dem Gleichgewicht nicht in meßbarer Konzentration beteiligt, jedoch lassen sich ähnlich wie bei **8** die Protonen der Äthyliden-Gruppe und des Indenringes in Deuterotrifluoressigsäure relativ schnell gegen Deuterium austauschen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie danken wir vielmals für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit den Geräten Perkin-Elmer PE 221 und PE 237, die NMR-Spektren mit dem Gerät A-60 und A-60 A der Varian Associates (TMS als innerer Standard, Abkürzungen: d = Dublett, m = Multiplett, q = Quadruplett, s = Singulett, t = Triplet) aufgenommen. Die angegebenen Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

2-Methylamino-3-acetyl-inden (**3a**): 1.88 g (10 mMol) 2-Methoxy-3-acetyl-inden (**2**)^{4a)} in 4 ccm Äthanol werden mit 2.5 ccm 33proz. äthanolischer Methylamin-Lösung 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich 1.65 g (88%) farblose Nadeln vom Schmp. 151° (aus Äthanol) ab.

$C_{12}H_{13}NO$ (187.2) Ber. C 76.97 H 7.00 N 7.48 Gef. C 76.64 H 7.07 N 7.22

IR (KBr): 3175/cm (ν_{NH}).

NMR ($DCCl_3$): τ -0.20 ppm (NH, s, breit), 2.75–3.25 (4 arom. H, m), 6.77 (CH₂, s), 7.14 (NCH₃, d, $J = 5.5$ Hz), 7.67 (COCH₃, s).

⁹⁾ Daß hierbei tatsächlich die am 5-Ring gebundene Äthylmercapto-Gruppe erhalten bleibt, folgt aus der Umsetzung von **13** mit Dimethylamin zu **3b**, vgl. Uhde und Hartke^{4a)}.

2-Morpholino-3-acetyl-inden (3c): Eine Lösung von 3.76 g (20 mMol) **2**^{4a)} und 3.4 g (40 mMol) *Morpholin* in 15 ccm Äthanol wird 1 Stde. zum Sieden erhitzt, mit Wasser bis zur Trübung versetzt und erkalten gelassen. 4.2 g (86%) farblose Kristalle vom Schmp. 111–112° (aus Äthanol/Wasser).

C₁₅H₁₇NO₂ (243.3) Ber. C 74.05 H 7.04 N 5.76 Gef. C 74.02 H 7.00 N 5.48

NMR: s. Tab. 1.

2-Dimethylamino-1-[1-methoxy-äthyliden]-inden (5a): 1.6 g (11 mMol) *Trimethyloxoniumtetrafluoroborat* und 2.0 g (10 mMol) **2-Dimethylamino-3-acetyl-inden (3b)**^{4a)} werden in 20 ccm wasserfreiem Methylenchlorid 3 Stdn. gerührt, unter Kühlung mit 2 ccm *Triäthylamin* in 10 ccm absol. Äther versetzt und 5 Min. später mit 100 ccm Äther verdünnt. Das Filtrat engt man i. Vak. ein, wäscht die gebildeten gelben Kristalle (1.2 g, 56%) mit wenig eiskaltem Äthanol und kristallisiert aus *n*-Hexan um. Schmp. 76–77°.

C₁₄H₁₇NO (215.3) Ber. C 78.10 H 7.96 N 6.51 Gef. C 78.02 H 8.03 N 6.41

UV (Cyclohexan): λ_{max} 375 nm (lg ε 3.33), 315 (3.97), 282 (4.46), 275 (4.48).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1613, 1342, 1252, 788/cm.

NMR: s. Tab. 2.

2-Dimethylamino-1-[1-äthoxy-äthyliden]-inden (5b): In 76proz. Ausb. analog zu **5a** mit *Triäthylloxoniumtetrafluoroborat*. Gelbe Nadeln vom Schmp. 101° (aus Aceton).

C₁₅H₁₉NO (229.3) Ber. C 78.56 H 8.35 N 6.11 Gef. C 78.42 H 8.38 N 5.93

UV (Cyclohexan): λ_{max} 375 nm (lg ε 3.32), 315 (3.97), 282 (4.46), 275 (4.48).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1610, 1352, 1247, 798/cm.

NMR: s. Tab. 2.

2-Methoxy-1-[1-methoxy-äthyliden]-inden (8a): Zu 2.1 g (11 mMol) *Triäthylloxoniumtetrafluoroborat* in 50 ccm absol. *1,2-Dimethoxy-äthan*¹⁰⁾ gibt man nach 5 Min. unter Rühren 1.9 g (10 mMol) **2** und versetzt nach weiteren 2 Stdn. tropfenweise mit 2.5 ccm *Triäthylamin* in 10 ccm absol. Äther, wobei sich das inzwischen ausgefallene gelbe Salz auflöst. Anschließend wird mit 100 ccm Äther verdünnt, das Filtrat zweimal mit Wasser ausgeschüttelt und i. Vak. eingengt. Die ausgefallenen gelben Nadeln (1.25 g, 62%) werden abgesaugt, mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen und aus Cyclohexan umkristallisiert. Schmp. 85–88°, Gemisch der geometrischen Isomeren *E* und *Z*.

C₁₃H₁₄O₂ (202.2) Ber. C 77.20 H 6.98 Gef. C 76.80 H 6.94

UV (Cyclohexan): λ_{max} 357 nm (lg ε 3.21), 308 (3.93), 278 (4.36), Schulter 270 (4.33).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1626, 1337, 1276, 785/cm.

NMR: s. Tab. 2.

2-Methoxy-1-[1-äthoxy-äthyliden]-inden (8b): Eine Lösung von 2.1 g (11 mMol) *Triäthylloxoniumtetrafluoroborat* und 1.9 g (10 mMol) **2** in 20 ccm wasserfreiem Methylenchlorid wird nach 3 Stdn. tropfenweise mit 2.5 ccm *Triäthylamin* in 10 ccm Methylenchlorid versetzt und analog zu **8a** aufgearbeitet. Ausb. 1.15 g (52%) gelbe Nadeln vom Schmp. 101–112° (aus Äthanol), Gemisch der geometrischen Isomeren *E* und *Z*.

C₁₄H₁₆O₂ (216.3) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 77.67 H 7.62

UV (Cyclohexan): λ_{max} 360 nm (lg ε 3.28), 309 (4.06), 279 (4.47), Schulter 270 (4.43).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1618, 1335, 1269, 771/cm.

NMR: s. Tab. 2.

¹⁰⁾ Zur Methylierung mit *Triäthylloxoniumtetrafluoroborat* in *1,2-Dimethoxy-äthan* vgl. l. c.¹⁾, Substanz **10c**.

2-Methylmercapto-1-[1-methylmercapto-äthyliden]-inden (12a): Eine Lösung von 3.5 g (20 mMol) *1-Acetyl-indanon-(2)* (**9**) und 2.4 g (50 mMol) *Methylmercaptan* in 50 ccm absol. 1.2-Dimethoxy-äthan wird mit 7 g gepulvertem, wasserfreiem *Zinkchlorid* versetzt, im Verlaufe von 1 Stde. mit trockenem *Chlorwasserstoff* bei 0° gesättigt und nach weiterem 3stdg. Durchleiten von HCl unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert. Den roten Salzniederschlag wäscht man mit 10 ccm 1.2-Dimethoxy-äthan sowie 100 ccm Äther, suspendiert ihn in 50 ccm wasserfreiem Benzol, tropft 10 ccm *Triäthylamin* in 30 ccm Benzol zu, rührt bis zur Auflösung des Salzes, filtriert und dampft i. Vak. ein. Der ölige Rückstand kristallisiert unter Zusatz von etwas Äthanol beim Anreiben. Ausb. 2.8 g (60%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 72–80° (aus Methanol), Gemisch der geometrischen Isomeren *E* und *Z*.

$C_{13}H_{14}S_2$ (234.4) Ber. C 66.62 H 6.02 S 27.36 Gef. C 66.44 H 6.02 S 27.36

UV (Äthanol): Schulter λ 420 nm ($lg \epsilon$ 3.39), λ_{max} 352 (4.15), 306 (4.18), 254 (4.21).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1534, 1445, 1280, 787, 757/cm.

NMR: s. Tab. 2.

2-Äthylmercapto-1-[1-äthylmercapto-äthyliden]-inden (12b)

a) Analog zu **12a** erhält man aus 3.5 g (20 mMol) **9** und 3.0 g (50 mMol) *Äthylmercaptan* 2.9 g (55%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 86–95° (aus Äthanol). Gemisch der geometrischen Isomeren *E* und *Z*.

b) Im Gegensatz zu Weg a) wird das als Zwischenprodukt gebildete Salz nicht isoliert, sondern das Reaktionsgemisch unmittelbar auf Eis gegossen. Den entstandenen roten Niederschlag extrahiert man mit Benzol, wäscht die organische Phase mit Wasser und 5proz. Natriumcarbonat-Lösung und engt i. Vak. ein. Der feste Rückstand (3.5 g, 65%) wird aus Äthanol umkristallisiert. Orangefarbene Kristalle vom Schmp. 114.5°, reines *Z*-Isomeres.

$C_{15}H_{18}S_2$ (262.4) Ber. C 68.65 H 6.91 S 24.45 Gef. C 68.39 H 6.99 S 24.67

UV (Äthanol): Schulter λ 415 nm ($lg \epsilon$ 3.34), λ_{max} 344 (4.19), 305 (4.08), 252 (4.28).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1548, 1439, 1261, 760/cm.

NMR: s. Tab. 2.

2-Äthylmercapto-3-acetyl-inden (13): 13.2 g (50 mMol) **12b** werden in einer Mischung von 10 ccm konz. *Salzsäure* und 190 ccm Methanol 10 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fallen 9.6 g (88%) farblose Nadeln aus. Schmp. 113° (aus Äthanol).

$C_{13}H_{14}OS$ (218.3) Ber. C 71.52 H 6.46 S 14.69 Gef. C 71.36 H 6.50 S 14.74

NMR ($DCCl_3$): τ 2.35 ppm (4-H, m), 2.5–3.0 (5-H bis 7-H, m), 6.42 (CH_2 , s), 7.49 (CH_3CO , s), 7.10 (q) und 8.65 (t, SC_2H_5).

2-Äthylmercapto-1-[1-äthoxy-äthyliden]-inden (14): Zu einer Lösung von 2.1 g (11 mMol) *Triäthylxoniumtetrafluoroborat* in 15 ccm wasserfreiem Methylenchlorid gibt man 2.2 g (10 mMol) **13** und saugt unter Feuchtigkeitsausschluß nach 4stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. vom ausgefallenen gelbroten *Salz* ab. Dies wird in 15 ccm CH_2Cl_2 suspendiert, mit 1.0 g *Äthyläthylisopropylamin* in 10 ccm CH_2Cl_2 versetzt und bis zur Bildung einer klaren Lösung gerührt. Nach Verdünnen mit 100 ccm Äther wird filtriert und i. Vak. eingedampft. Der gelbbraune Rückstand läßt sich durch erneutes Lösen in Äther von beigemengten Salzen befreien. Ausb. 0.58 g (23%) gelbe Nadeln vom Schmp. 98–100° (aus Cyclohexan), reines *E*-Isomeres.

$C_{15}H_{18}OS$ (246.4) Ber. C 73.12 H 7.36 S 13.02 Gef. C 72.96 H 7.07 S 13.28

UV (Cyclohexan): λ_{max} 377 nm ($lg \epsilon$ 3.44), 319 (3.94), 282 (4.52), 219 (4.36).

Charakteristische IR-Banden (KBr): 1613, 1344, 1277, 780/cm.

NMR: s. Tab. 2.

[113/70]