

Gerhard Höfle und Wolfgang Steglich

Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Inaminen¹⁾

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

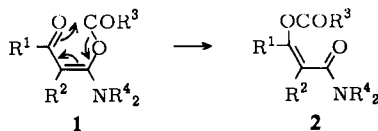
(Eingegangen am 22. November 1971)

Phthalsäureanhydrid und Diäthyl-[propin-(1)-yl]-amin (**3a**) liefern je nach den Reaktionsbedingungen ein Indan-dion **5a** oder Benzoxepinon **11** und in Gegenwart von 4-Dimethyl-amino-pyridin ein Phthalid **7a**. **11** wird beim Erhitzen zum Indanon **14a/b** isomerisiert und liefert bei saurer Hydrolyse das Indenon **13**. Stereochemie und Bildungsmechanismen der verschiedenen Verbindungen werden diskutiert.

Reaction of Phthalic Anhydride with Ynamines¹⁾

Phthalic anhydride reacts with the ynamine **3a** to yield the indandione **5a** or the benzoxepinone **11**, depending on reaction conditions. In the presence of 4-(dimethylamino)pyridine a phthalide **7a** is obtained. On heating **11** isomerizes to the indanone **14a/b**, and on acid hydrolysis **11** yields the indenone **13**. Stereochemistry and mechanisms of formation of the various products are discussed.

Acyclische Carbonsäureanhydride addieren sich an Inamine zu Zwischenverbindungen **1**, die sich unter O→O'-Acylverschiebung zu substituierten β-Acyloxyacrylsäure-amiden **2** stabilisieren²⁾. Dafür kann ein 6-gliedriger Übergangszustand formuliert werden³⁾:



Im Falle cyclischer Anhydride ist das **1** entsprechende Primäraddukt aus sterischen Gründen nicht in der Lage, eine derartige Acylverschiebung einzugehen. Uns erschien daher die Untersuchung der Reaktion von cyclischen Anhydriden mit Inaminen von Interesse. Als Modell wurde Phthalsäureanhydrid gewählt.

A. 1:1-Addukte

Tropft man Diäthyl-[propin-(1)-yl]-amin (**3a**) bei Raumtemperatur zur berechneten Menge Phthalsäureanhydrid, so kann nach kurzer Zeit in 94proz. Ausbeute ein 1:1-Addukt isoliert werden. Die Verbindung enthält nach dem NMR-Spektrum⁴⁾

¹⁾ Zum Teil in Dissertation G. Höfle, Techn. Univ. München 1968.

²⁾ W. Steglich, G. Höfle, W. König und F. Weyand, Chem. Ber. 101, 308 (1968).

³⁾ R. B. Woodward und R. A. Olofson, Tetrahedron [London], Suppl. No. 7, 1966, 415; vgl. aber H.-J. Gais, K. Hafner und M. Neuenschwander, Helv. chim. Acta 52, 2641 (1969).

⁴⁾ Alle NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 aufgenommen. Innerer Standard Tetramethylsilan ($\delta = 0.00$ ppm). Wenn nicht anders vermerkt, wurden die Spektren in CCl₄-Lösung aufgenommen.

eine Methylgruppe an einem gesättigten C-Atom (δ 1.54) und zeigt im IR-Spektrum⁵⁾ die charakteristischen CO-Frequenzen eines Indan-dions-(1.3)⁶⁾ bei 1736 und 1700/cm und die eines tertiären Amids bei 1642/cm. Damit wird für das Addukt die Struktur **5a** bewiesen. Entsprechend entsteht bei der Reaktion mit *N*-Methyl-*N*-[3.3-dimethylbutin-(1)-yl]-anilin (**3b**) bei höherer Temperatur das Indan-dion **5b**.

Die Bildung der Indan-dione **5** wird zwanglos erklärt, wenn man annimmt, daß sich das **1** entsprechende Primäraddukt **4** unter intramolekularer O→C-Acylover-schiebung stabilisiert. Eine analoge Umlagerung wurde von *Grigat*⁷⁾ bei der Reaktion von Phthalsäureanhydrid mit Cyansäureestern und Cyanamiden diskutiert.

Versuche, die Zwischenstufe **4a** bei -40° NMR-spektroskopisch zu beobachten, verliefen erfolglos. **4a** kann jedoch indirekt nachgewiesen werden, wenn man die Reaktion bei -40° in Gegenwart von 10 Mol-% 4-Dimethylamino-pyridin ablaufen läßt. Das stark nucleophile Reagens⁸⁾ öffnet dabei das vinyloge Anhydridsystem in **4a** zum Dipol **6a/6a'**, der unter intramolekularer O-Acylierung in das Phthalid **7a** übergeht.

Das Reaktionsgemisch besteht zu 96% aus **7a** und 4% aus **5a**. Mit der 300fachen Menge Pyridin anstelle von 4-Dimethylamino-pyridin entsteht **7a** nur zu 10% neben 90% **5a**. Eine wechselseitige Umlagerung von **5a** und **7a** bei kurzem Erhitzen mit und ohne 4-Dimethylamino-pyridin auf 300° tritt nicht ein.

Die Struktur **7a** wird durch eine Fünfring-Lactonbande bei 1780/cm, eine tert.-Amidbande bei 1610/cm und die Lage des Methylsingulets im NMR-Spektrum bei δ 2.25 bewiesen. Für die angegebene sterische Anordnung spricht, daß die Äthylprotonen der Amidfunktion nicht vom Phenylkern abgeschirmt werden (δ_{CH_3} 1.32; δ_{CH_2} 3.40; 3.64), was durch Vergleich mit dem Stereoisomerenpaar **10a/10b** deutlich wird. Bei alkalischer Hydrolyse und saurer Aufarbeitung liefern sowohl **5a** als auch **7a** das Lactol **8**, das durch eine Carbonylbande bei 1780/cm und eine H—O-Valenzschwingung bei 2700–3600/cm charakterisiert ist.

Reduziert man **5a** mit Natriumborhydrid, so entsteht ein Gemisch der stereoisomeren Dirole **9**, die mit konz. Schwefelsäure glatt zu den *cis-trans*-isomeren Zimtsäuren **10** fragmentieren^{9,10)}. Nach NMR-Spektrum und Gaschromatogramm liegen 83% *trans*- und 17% *cis*-Derivat **10a** bzw. **10b** vor. Die Zuordnung gründet sich auf die etwas kleinere Allylkopplung bei **10a** (1.5 gegenüber 1.8 Hz) und die Abschirmung der *N*-Äthylgruppen durch den Phenylkern im *cis*-Isomeren.

⁵⁾ Die IR-Spektren wurden, wenn nicht anders vermerkt, an KBr-Preßlingen mit einem Infracord von Perkin Elmer aufgenommen.

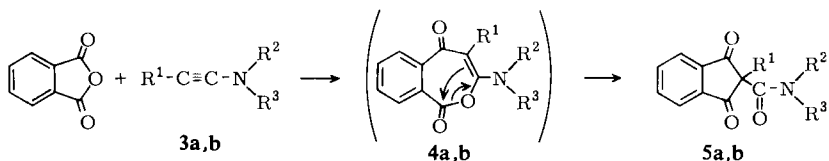
⁶⁾ 2.2-Dimethyl-indan-dion-(1.3): 1745 und 1708/cm (*D. G. O'Sullivan*, J. chem. Soc. [London] **1960**, 3278).

⁷⁾ *E. Grigat*, Angew. Chem. **82**, 81 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. **9**, 68 (1970).

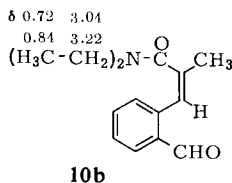
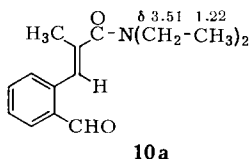
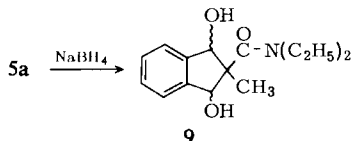
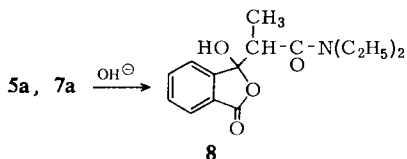
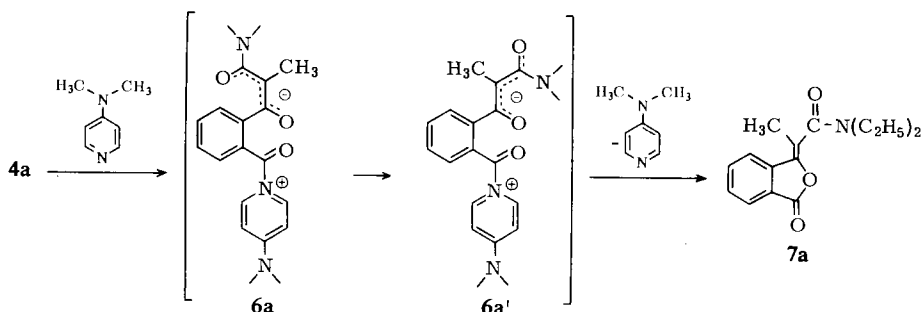
⁸⁾ *W. Steglich* und *G. Höfle*, Angew. Chem. **81**, 1001 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 981 (1969); *W. Steglich* und *G. Höfle*, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 4727.

⁹⁾ *F. V. Brucher* und *H. J. Cenci*, J. org. Chemistry **21**, 1543 (1956), fragmentierten 1.3-Diphenyl-indan-diol-(1.3) durch Kochen mit Säure.

¹⁰⁾ *C. A. Grob* und *P. W. Schiess*, Angew. Chem. **79**, 1 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 1 (1967).



	R ¹	R ²	R ³
a	CH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
b	C(CH ₃) ₃	CH ₃	C ₆ H ₅

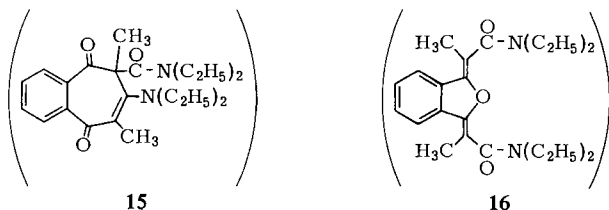
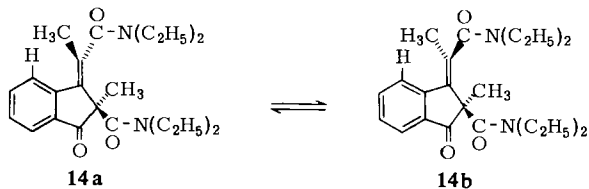
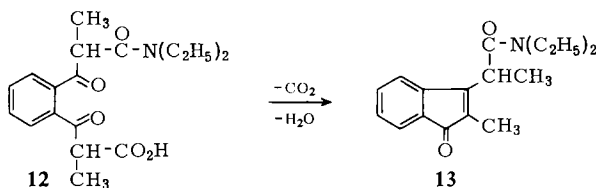
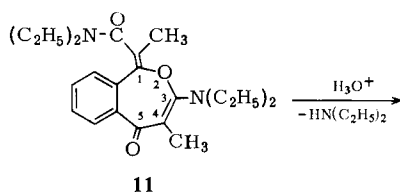


B. 1 : 2-Addukte

Trägt man in 2.2 Mol Inamin **3a** in Methylenchlorid bei -40° 1 Mol Phthalsäureanhydrid ein, so entsteht neben wenigen Prozenten **5a** und **7a** eine neue Verbindung, die bei der Gaschromatographie mit wesentlich größerer Retentionszeit erscheint. Sie läßt sich in 82proz. Ausbeute isolieren und erweist sich nach den analytischen

Daten als ein 1:2-Addukt von Anhydrid an Inamin. Von den verschiedenen zu diskutierenden Strukturen stimmt nur das Benzoxepinon-Derivat **11** mit den spektroskopischen Befunden überein. Das IR-Spektrum zeigt im Carbonylbereich neben einer schwachen Bande bei 1670/cm eine intensive Absorption bei 1620/cm, die der Carbonsäurediäthylamid- und Enamin-keton-Gruppierung zuzuordnen ist. Im NMR-Spektrum fällt neben den beiden Methylsingulets bei δ 1.85 und 1.98 vor allem die Lage eines 6-Protonen-Triplets bei 0.68 auf. Ein Vergleich mit den Spektren von **7a**, **10a** und **10b** lehrt, daß die Carbonsäure-dialkylamid-Gruppe im Abschirmungsbereich des Aromaten liegen muß, d. h. zu diesem *cis*-ständig ist.

Eine starke Stütze für Struktur **11** ist die Hydrolyse mit verdünnter Salzsäure, bei der in guter Ausbeute das Indenon **13** entsteht. Verlust der Diäthylamino-Gruppe im Enonsystem führt zur β -Ketosäure **12**, aus der nach Decarboxylierung durch Ringschluß **13** hervorgeht. Die Konstitution **13** folgt eindeutig aus den analytischen



und spektroskopischen Daten. Besonders überzeugend ist die Übereinstimmung im IR-Spektrum (1705/cm) und UV (λ_{\max} 395 nm, $\lg \epsilon = 2.69$ in Äthanol) mit dem 2.3-Dimethyl-indenon (1710/cm bzw. 400 nm, 2.60)¹¹.

Eine interessante Isomerisierung erleidet **11** beim Erhitzen auf 200–240°. Neben wenigen Prozenten **5a** entsteht in 86proz. Ausbeute das Indanon **14a/14b**. Die Verbindung ist sehr beständig gegen saure Hydrolyse und besitzt im IR-Spektrum drei Carbonylbanden bei 1720, 1640, 1620/cm. Damit scheiden weitere zu diskutierende Strukturen, wie **15** oder **16**, aus.

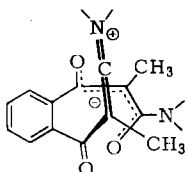
Hinweise auf die besondere Stereochemie von **14** gibt das NMR-Spektrum. In Deuteriochloroform findet man neben den komplexen Signalen für *N*-Äthyl- und Aromatenprotonen zwei Gruppen von Methylsingulets bei δ 1.59/2.08 und 1.61/2.07 im Intensitätsverhältnis 1 : 5. In Benzonitril als Lösungsmittel verschiebt sich dieses Verhältnis auf 1 : 2, und beim Erhitzen tritt Linienverbreiterung auf, bis bei ca. 120° die beiden entsprechenden Signale jeweils zusammenfallen. Auch die Absorption der *N*-Äthylgruppen ist nun wesentlich vereinfacht. Da in CDCl₃ eine deutliche Abschirmung zweier Amid-Äthylgruppen fehlt ($\delta_{\text{CH}_2\text{CH}_3}$ 0.9–1.4), halten wir eine *trans*-Konfiguration von Benzolkern und Amidfunktion für wahrscheinlich.

Gemäß Modellbetrachtungen muß die semicyclische Doppelbindung infolge sterischer Wechselwirkung zwischen Methylgruppe und aromatischem Kern verdrillt sein. Damit resultieren infolge dieser zusätzlichen Atropisomerie Diastereomere, **14a** und **14b**, die sich bei Temperaturen <120° im Sinne der NMR-Zeitskala langsam ineinander umwandeln. Daß die Population der beiden Formen vom Lösungsmittel abhängt, ist zu erwarten und spricht für die gegebene Deutung.

C. Diskussion

Die Bildung des Benzoxepinons **11** kann als Acylierung des Inamins durch das vinyloge Anhydridsystem von **4a** aufgefaßt werden. Damit wird **4a** zur gemeinsamen Vorstufe von **11** und **7a**. Umso auffälliger ist, daß sich die beiden Verbindungen in der Konfiguration der semicyclischen Doppelbindung unterscheiden. In **7a** liegt die thermodynamisch bevorzugte *trans*-Anordnung von Amidgruppe und Benzolkern vor, in **11** dagegen die ungünstigere *cis*-Stellung.

Wir nehmen an, daß der auf dem Wege zu **7a** gebildete Dipol **6a** infolge der starken Delokalisierung der positiven wie negativen Ladung eine ausreichende Lebensdauer besitzt, um nach Rotation um eine Enolat-C–C-Bindung (**6a** → **6a'**) Ringschluß zum thermodynamisch stabileren Produkt zu erleiden. Im Falle des Inamins besitzt der



17

¹¹ E. D. Bergmann, A. Heller und H. Weiler-Feilchenfeld, Bull. Soc. chim. France 1959, 635.

Dipol 17¹²⁾ eine wesentlich kürzere Lebensdauer, bedingt durch die weniger gute Ladungsstabilisierung. Wie Modellbetrachtungen zeigen, lassen sich die beiden reaktiven Zentren des Inamins und die von **4a** ohne wesentliche sterische Hinderung einander nähern, so daß im Grenzfall eine Synchronreaktion möglich erscheint. Dadurch bleibt die in **4a** festgelegte sterische Anordnung im Produkt erhalten.

Setzt man Phthalsäureanhydrid mit überschüssigem Inamin in Gegenwart von 4-Dimethylamino-pyridin um, so entsteht kein **11**, sondern ausschließlich **7a**. Offensichtlich kann das Inamin bei der Reaktion mit **4a** nicht mit dem nucleophileren Pyridinderivat konkurrieren.

Die Ringverengung **11**→**14** kann als intramolekulare O→C-Verschiebung eines vinylgen Acylrestes aufgefaßt werden (vgl. **4**→**5**), wobei sich die Konfiguration an der semicyclischen Doppelbindung umkehrt.

Über die Reaktion von aliphatischen cyclischen Anhydriden mit Inaminen wird in einer nachfolgenden Mitteilung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche^{4,5)}

2-Methyl-indan-dion-(1.3)-carbonsäure-(2)-diäthylamid (5a): Zu 3.0 g (20 mMol) *Phthalsäureanhydrid* in 50 ccm Methylenechlorid wurden unter Rühren 3.10 ccm (22 mMol) *Diäthylpropin-(1)-yl]-amin (3a)* getropft. Nach 30 Min. engte man i. Vak. ein und brachte den Rückstand durch Zusatz von Petroläther zur Kristallisation. Ausb. 4.90 g (94%), Schmp. 97–100°, nach Umkristallisieren aus Methylenechlorid/Petroläther 101–102°.

UV (Hexan): 300 nm (lg ϵ = 2.76), 243 (3.05), 222 (3.76).

IR: 1736 (s), 1701 (ss), 1642/cm (ss).

NMR: δ 1.00 (t) [6]; 3.12 (q) [4], J = 7 Hz; 1.54 (s) [3]; 7.9 (s) [4].

C₁₅H₁₇NO₃ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.40

Gef. C 69.54 H 6.71 N 5.36 Mol.-Gew. 259 (massenspektrometr.)

2-tert.-Butyl-indan-dion-(1.3)-carbonsäure-(2)-[N-methyl-anilid] (5b): 1.80 g (12.1 mMol) *Phthalsäureanhydrid* und 2.3 g (12.3 mMol) *N-Methyl-N-[3.3-dimethyl-butin-(1)-yl]-anilid (3b)* wurden in 50 ccm Xylol 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Auf Zusatz von Petroläther trat Kristallisation ein. Ausb. 2.65 g (65%), Schmp. 120–150°, nach Umkristallisation aus Essigester/Petroläther 174°.

IR: 1720 (s), 1680 (ss), 1640/cm (ss).

NMR (CDCl₃): δ 1.13 (s) [9]; 3.24 (s) [3]; 6.9 (m) [5]; 7.6 (m) [4].

C₂₁H₂₁NO₃ (335.4) Ber. C 75.20 H 6.31 N 4.18 Gef. C 75.25 H 6.13 N 4.16

3-[1-Diäthylcarbamoyl-äthyliden]-phthalid (7a): Zur Lösung von 4.00 g (26.8 mMol) *Phthalsäureanhydrid* und 0.33 g (2.70 mMol) *4-Dimethylamino-pyridin* in 50 ccm absol. Aceton wurden bei –40° unter Rühren 4.20 ccm (30 mMol) **3a** getropft. Anschließend ließ man im Verlauf von 2 Stdn. auf Raumtemperatur erwärmen. Nach Abdampfen des Acetons i. Vak. wurde zwischen Methylenechlorid und *n* HCl verteilt. Die organische Phase lieferte nach Trocknen und Eindampfen i. Vak. ein Öl, das nach dem NMR-Spektrum aus 96%

¹²⁾ Ein ähnlicher Dipol wurde bei der Reaktion von Inaminen mit 4.4-disubstituierten Oxazolonen-(5) formuliert [vgl. l. c.²⁾ und den zusammenfassenden Artikel von R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 312 (1969)].

7a und 4% **5a** bestand. Es wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 6.55 g (94%) **7a**, Sdp._{0.5} 180°; Schmp. 85° (Methylenchlorid/Petroläther).

IR: 1780 (ss), 1610/cm (ss).

NMR (CDCl₃): δ 1.32 (t) [6]; 3.40; 3.64 (q) [4], *J* = 7 Hz; 2.25 (s) [3]; 7.5–8.1 (m) [4].

C₁₅H₁₇NO₃ (259.3) Ber. C 69.48 H 6.61 N 5.40 Gef. C 68.59 H 6.58 N 4.91

Versuch zur wechselseitigen Umlagerung von 5a und 7a: 50-mg-Proben von **5a** und **7a** wurden mit und ohne Zusatz von 5 mg 4-Dimethylamino-pyridin für 1 Min. in ein Metallbad von 300° gebracht. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der Proben zeigte, daß in keinem Fall eine Veränderung eingetreten war.

Versuch zur Darstellung von 7a mit Hilfe von Pyridin: 0.50 g (3.35 mMol) Phthalsäureanhydrid in einem Gemisch aus 10 ccm Pyridin und 5 ccm Aceton wurden, wie bei der Darstellung von **7a** beschrieben, mit 0.52 ccm (3.70 mMol) **3a** umgesetzt. Anschließend wurde aufgearbeitet, wie dort beschrieben. Das Rohprodukt bestand nach dem NMR-Spektrum zu 90% aus **5a** und zu 10% aus **7a**.

3-Hydroxy-3-[1-diäthylcarbamoyl-äthyl]-phthalid (**8**)

a) Aus **5a**: Man löste 2.60 g (10 mMol) **5a** und 0.50 g (12.5 mMol) NaOH in 11 ccm 90proz. Methanol. Nach 15 Stdn. (Raumtemperatur) verteilte man zwischen Wasser und Essigester, säuerte die wäbr. Phase an und extrahierte sie mit Essigester. Nach Trocknen der organischen Phase wurde i. Vak. eingedampft. Ausb. 2.40 g (86%), Schmp. 81° (Methylenchlorid/Petroläther).

IR: 2700–3600 (m), 1780 (ss), 1625/cm (ss).

NMR (CDCl₃): δ 1.15 (t) [6]; 1.46 (d) [3]; 2.98 (q) [1], *J* = 7 Hz; 3.3 (m) [4]; 7.7 (m) [4]; 8.2 (s) [1].

C₁₅H₁₉NO₄ (277.3) Ber. C 64.97 H 6.91 N 5.05 Gef. C 64.96 H 6.96 N 4.99

b) Aus **7a**: 0.40 g (1.47 mMol) **7a** wurden wie oben beschrieben hydrolysiert, Ausb. 0.28 g (65%), Schmp. 80° (Methylenchlorid/Petroläther); nach Schmp. und Misch-Schmp. sowie IR identisch mit dem oben erhaltenen **8**.

2-Methyl-indan-diol-(1.3)-carbonsäure-(2)-diäthylamid (**9**): 2.60 g (10 mMol) **5a** und 1.0 g (27 mMol) Natriumborhydrid erhitzte man in 40 ccm Äthanol 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Eindampfen i. Vak. verteilte man zwischen Äther und *n* HCl. Die Ätherphase wurde getrocknet und i. Vak. eingedampft. Das hinterbleibende farblose Öl kristallisierte nach längerem Stehenlassen in Methylenchlorid/Petroläther, Ausb. 2.60 g (98%), Schmp. 100–115°, Isomerengemisch.

IR: 3250–3500 (s), 1592/cm (ss).

NMR (CDCl₃): δ 0.9–1.4 (m) [9]; 3.0–6.0 (m) [8]; 7.3 (s breit) [4].

C₁₅H₂₁NO₃ (263.4) Ber. C 68.42 H 8.04 N 5.32

Gef. C 68.40 H 8.02 N 5.44 Mol.-Gew. 263 (massenspektrometr.)

2-Formyl-*α*-methyl-zimtsäure-diäthylamid (**10a/10b**): 5.20 g (19.7 mMol) **9** wurden unter Rühren langsam in 10 ccm 96proz. Schwefelsäure eingetragen. Nach 1 Stde. goß man auf Eis und extrahierte den Aldehyd mit Essigester. Nach Trocknung und Eindampfen der Essigesterphase wurde ein gelbes Öl erhalten, Ausb. 4.30 g (89%), nach Destillation 3.55 g (73%), farbloses Öl mit Sdp._{0.07} 180°.

IR (Film): 1700 (s), 1630/cm (ss).

NMR: **10a**: δ 1.22 (t) [6]; 3.51 (q) [4], *J* = 7 Hz; 1.83 (d) [3]; 6.85 (q) [1], *J* = 1.5 Hz; 7.2–8.0 (m) [4]; 10.1 (s) [1].

10b: δ 0.72, 0.84 (t) [6]; 3.04, 3.22 (q) [4], $J = 7$ Hz; 2.09 (d) [3]; 6.95 (q) [1], $J = 1.8$ Hz; 7.2–8.0 (m) [4]; 10.2 (s) [1].

Das Isomerenverhältnis **10a**:**10b** im Rohprodukt (etwa 83:17 nach NMR und Gaschromatographie) wurde durch die Destillation nicht wesentlich geändert.

$C_{15}H_{19}NO_2$ (245.3) Ber. C 73.44 H 7.82 N 5.71 Gef. C 72.69 H 7.81 N 5.96

2.4-Dinitro-phenylhydrazon (Monohydrat): Schmp. 176° (Äthanol/Wasser).

$C_{21}H_{23}N_5O_5 \cdot H_2O$ (443.5) Ber. C 56.88 H 5.68 N 15.79

Gef. C 56.99 H 5.95 N 15.75

Mol.-Gew. 425 (massenspektrometr.)

3-Diäthylamino-5-oxo-4-methyl-1-[1-diäthylcarbamoyl-äthyliden]-1.5-dihydro-2-benzoxepin (11): In 12.0 ccm (86 mMol) **3a** in 50 ccm Methylenchlorid wurden bei -40° unter Rühren 6.00 g (40.2 mMol) fein gepulvertes *Phthalsäureanhydrid* eingetragen. Im Verlauf von 1 Stde. erwärmte man auf Raumtemperatur und dampfte i. Vak. ein. Der Rückstand kristallisierte beim Verreiben mit Äther und war analysenrein. Ausb. 12.2 g (82%), Schmp. 138–140°.

IR: 1670 (w), 1620 (ss), 1585/cm (s).

NMR ($CDCl_3$): δ 0.68 (t) [6]; 1.23 (t) [6], $J = 7$ Hz; 1.85 (s) [3]; 1.98 (s) [3]; 2.6–3.2 (m) [4]; 3.48 (q) [4], $J = 7$ Hz; 7.3 (m) [3]; 7.7 (m) [1].

$C_{22}H_{30}N_2O_3$ (370.5) Ber. C 71.32 H 8.16 N 7.56 Gef. C 71.10 H 8.20 N 7.43

2-Methyl-3-[1-diäthylcarbamoyl-äthyl]-indenon-(1) (13): Man erhitzte 1.85 g (5.0 mMol) **11** in 20 ccm 3*n* HCl 2 Stdn. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther extrahiert. Die Ätherphase wurde i. Vak. eingedampft und der gelbe, ölige Rückstand durch Verreiben mit Wasser kristallisiert. Ausb. 1.06 g (78%), Schmp. 76° (Methanol/Wasser).

UV (Äthanol): 395 nm ($\lg \epsilon = 2.69$), 329 (3.01), 318 (3.09), 308 (3.04), 244 (4.32), 237 (3.22).

IR: 1705 (ss), 1640 (ss), 1615 (ss), 1540/cm (s).

NMR: δ 1.05 (t) [6]; 1.38 (d) [3], $J = 7$ Hz; 1.81 (s) [3]; 2.9–3.6 (m) [4]; 3.84 (q) [1], $J = 7$ Hz; 7.0–7.5 (m) [4].

$C_{17}H_{21}NO_2$ (271.4) Ber. C 75.24 H 7.80 N 5.16

Gef. C 75.15 H 7.81 N 5.15 Mol.-Gew. 271 (massenspektrometr.)

2-Methyl-3-[1-diäthylcarbamoyl-äthyliden]-2-diäthylcarbamoyl-indanon-(1) (14a/14b): Man erhitzte 12.2 g (33 mMol) **11** 35 Min. auf 235°. Die Schmelze kristallisierte beim Verreiben mit Tetrachlorkohlenstoff, Ausb. 10.55 g (86%), Schmp. 40–60°, aus CCl_4 /Petroläther 78–85°. In der Mutterlauge konnte gaschromatographisch eine geringe Menge **5a** nachgewiesen werden.

IR: 1720 (ss), 1640 (ss), 1620/cm (ss).

NMR ($CDCl_3$): δ 0.72–1.45 (m) [12]; 1.59; 1.61 (s) [3 im Verh. 1 : 5]; 2.07; 2.08 (s) [3 im Verh. 5 : 1]; 2.4–3.0 (m) [2]; 3.0–4.0 (m) [6]; 7.4–8.0 (m) [4].

Im Bereich von δ 1.8–4.0 tritt ein Singulett (0.5–1 Prot.) auf, das dem in der Elementaranalyse gefundenen Wasser zugeordnet wird. Es verschwindet beim Schütteln mit D_2O oder beim Stehenlassen über Molekularsieb (Merck, 3 Å). Frisch aus der Schmelze bereitete Lösungen zeigen dieses Signal nicht.

NMR (Benzonitril): δ 0.7–1.5 (m) [6]; 1.10; 1.15 (t) [6]; 1.57; 1.73 (s) [3 im Verh. 1 : 2]; 2.22; 2.38 (s) [3 im Verh. 2 : 1]; 2.4–4.1 (m) [8].

$C_{22}H_{30}N_2O_3 \cdot 0.5 H_2O$ (379.5) Ber. C 69.63 H 8.23 N 7.39

Gef. C 69.55 H 8.26 N 7.39

Mol.-Gew. 370 (massenspektrometr.)

Versuch zur Darstellung von 11 in Gegenwart von 4-Dimethylamino-pyridin: In 1.2 ccm (8.6 mMol) **3a** und 0.2 g (1.6 mMol) 4-Dimethylamino-pyridin in 30 ccm Aceton wurden bei -40° 0.60 g (4.0 mMol) Phthalsäureanhydrid eingetragen. Im Verlauf von 3 Stdn. erwärmte man auf Raumtemperatur und dampfte anschließend i. Vak. ein, wobei Kristallisation eintrat. Das Rohprodukt enthielt nach dem NMR-Spektrum neben 4-Dimethylamino-pyridin ausschließlich **7a**.

Versuch zur Hydrolyse von 14: 0.50 g (1.9 mMol) **14** wurden in 15 ccm 45proz. Schwefelsäure 15 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abstumpfen der Säure mit Hydrogencarbonat schüttelte man mit Benzol aus. Trocknen der Benzolphase und Eindampfen i. Vak. lieferte ein Öl, das sich nach IR- und NMR-Spektrum als Ausgangsmaterial erwies.

[447/71]