

Acylgruppenwanderung, III^{1,2)}

Enolester des 1-Acyl-2-indanons

Klaus Hartke*, Dieter Krampitz und Wolfgang Uhde

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg,
D-3550 Marburg/Lahn, Marbacher Weg 6

Eingegangen am 24. Juni 1974

1-Acyl-2-indanone **2** reagieren mit Phosgen oder Chlorameisensäure-phenylester zu den Dioxinonen **1** und mit Chlorthioameisensäure-*O*-phenylester zu den Dioxinthionen **3**. In siedenden Alkoholen werden **1a** und **3a** in die Kohlensäure-enolester **9** und die Thiokohlensäure-*O*-enolester **13** übergeführt. 1-Acetyl-2-indanon (**2a**) kann auch mit Chlorameisensäureestern/Triäthylamin direkt zu **9** und mit Carbonsäurechloriden entsprechend zu den Carbonsäure-enolestern **11** umgesetzt werden. **1a** liefert mit 1 mol Thiol/Trialkylamin die Thiokohlensäure-*S*-enolester **10**. Alle Enolester (**4**, **8**, **9**, **10**, **11** und **13**) liegen kristallin in der α -Form vor. Bei **9**, **10**, **11** und **13** beobachtet man in Lösung ein Gleichgewicht mit dem β -Isomeren aufgrund einer schnellen intramolekularen 1,5-Acylgruppenwanderung. Durch Protonenkatalyse entsteht daneben noch das γ -Isomere, das bei **9b** und **13b** rein isoliert werden konnte. Der Übergang β -Isomeres \rightleftharpoons γ -Isomeres wird auch photochemisch erreicht.

Acyl Group Migration, III^{1,2)}

Enol Esters of 1-Acyl-2-indanone

Condensation of 1-acyl-2-indanones **2** with phosgene or phenyl chloroformate leads to the formation of dioxinones **1** and with *O*-phenyl chlorothioformate to the formation of dioxinthiones **3**. In boiling alcohols **1a** and **3a** are transformed into the carbonic acid enol esters **9** and into the thiocarbonic acid *O*-enol esters **13**. 1-Acetyl-2-indanone (**2a**) can be condensed with chloroformic acid esters/triethylamine to form **9** directly, and with acyl chlorides to yield the carboxylic acid enol esters **11**. **1a** reacts with 1 mole of a thiol/trialkylamine to give the thiocarbonic acid *S*-enol esters **10**. In the crystalline state all enol esters (**4**, **8**, **9**, **10**, **11** and **13**) exist in the α -form. In the case of **9**, **10**, **11** and **13** in solution a rapid equilibrium with the β -isomer is established by an intramolecular 1,5-acyl shift. By proton catalysis the γ -isomer is formed in addition to the α - and β -isomer. **9by** and **13by** have been isolated in pure crystalline form. The configurational change β -isomer \rightleftharpoons γ -isomer is also obtained photochemically.

Die intramolekulare Wanderung einer Acylgruppe unter Bildung des thermodynamisch stabileren Produktes ist bereits seit der Jahrhundertwende bekannt³⁾. Diese Beobachtungen beziehen sich vornehmlich auf den Austausch der Acylgruppe zwi-

¹⁾ II. Mitteil.: K. Hartke, R. Matusch und D. Krampitz, Liebigs Ann. Chem. 1975, im Druck.

²⁾ Auszugsweise als Kurzmitteil. erschienen: K. Hartke, D. Krampitz und W. Uhde, Chimia 27, 209 (1973).

³⁾ Sammelreferat L. V. Pavlova und F. Yu. Rachinski, Russ. Chem. Rev. 37, 587 (1968); Usp. Khim. (russ) [C. A. 69, 105471g (1968)].

schen verschiedenen Heteroatomen, wie z. B. die O → N-Verschiebung in Aminophenolen, die N → O-Verschiebung in Aminoalkoholen, die S → O-Verschiebung in Thioglykolen oder die S → N-Verschiebung in Aminothiolen. Mit Hilfe der neueren spektroskopischen Methoden ist es heute auch möglich, Acylgruppenwanderungen zwischen gleichartigen Heteroatomen nachzuweisen. Wir haben ein solches Beispiel erstmals in der Reihe der O-acylierten 1,3-Diketone bei der Untersuchung der Enolester der 1-Acyl-2-indanone⁴⁾ gefunden. Unabhängig davon beobachtete eine russische Arbeitsgruppe die thermische 1,5-Acylwanderung bei den Enolestern des Acetylacetons⁵⁾. Inzwischen haben sich weitere Forschergruppen dieses Problems angenommen, wie Publikationen von *Mannschreck* und *Dvorak*⁶⁾ über die kinetischen Parameter der Enolester des Acetylacetons sowie von *Masamune* und Mitarbb.⁷⁾ über die temperaturabhängigen ¹³C-NMR-Spektren des Tropolon-acetats zeigen.

1-Acyl-2-indanone **2** reagieren mit Phosgen oder Chlorameisensäure-phenylester in Gegenwart von sterisch gehinderten tertiären Aminen wie Äthyldiisopropylamin („Hünigs Base“) zu den gelben Dioxinonen **1**. Durch eine analoge Umsetzung von **2** mit Chlorthioameisensäure-phenylester erhält man die entsprechenden Dioxinthione **3**. Die analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. exp. Teil) stützen die für **1** und **3** vorgeschlagene Benzofulvenstruktur.

Der Dioxinon- bzw. Dioxinthion-Ring wird leicht von Nucleophilen geöffnet. Dabei können unter Bruch der Bindungen 1,2 oder 2,3 unterschiedliche Produkte entstehen. **1a** bildet z. B. mit 2 mol Dimethylamin das 3-Acetyl-2-dimethylaminoinden (**5**), dessen Struktur durch eine frühere Synthese aus 3-Acetyl-2-methoxyinden (**7**) und Dimethylamin gesichert ist⁸⁾. Als Zwischenprodukt tritt dabei der Carbamidsäureester **4** auf, der sich in nahezu quantitativer Ausbeute bei Einsatz von nur 1 mol Dimethylamin isolieren läßt. **4** reagiert ferner mit Methylamin zum 3-Acetyl-2-methylaminoinden (**6**), das ebenfalls aus **7** mit Methylamin erhältlich ist. Diese Reaktionsfolgen beweisen die bevorzugte Ringöffnung von **1a** zwischen den Positionen 2 und 3. Analog setzt sich das Dioxinthion **3a** mit 1 mol Dimethylamin zum Thioncarbamidsäureester **8** um.

Der Carbamidsäureester **4** zeichnet sich durch zwei Carbonylbanden bei 1748 (O=C–N \langle) und 1653 cm⁻¹ (O=C–CH₃) aus; ferner erscheint im NMR-Spektrum u. a. ein Singulett bei δ = 2.52 ppm (CH₃CO), ein Singulett bei 3.87 (1-H) und ein Multipllett bei 8.0–8.3 (4-H). Entsprechendes gilt für den Thioncarbamidsäureester **8**: 1661 cm⁻¹ (O=C–CH₃); δ = 2.65 ppm (s, CH₃CO), 4.07 (s, 1-H) und 7.6–7.8 (m,

4) Vgl. l. c. 2), und dort zitierte Literatur.

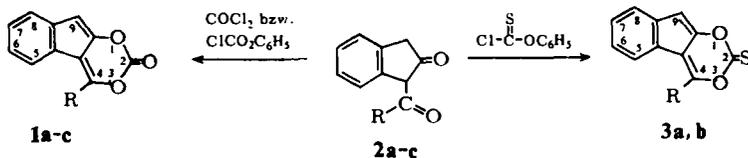
5) *V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, V. V. Kiselev, M. A. Voronov, L. E. Nivorozhkin* und *Z. N. Budarina*, Dokl. Akad. Nauk **204**, 1363 (1972) [C. A. **77**, 87202d (1972)]; sowie *Zh. Organ. Khim.* **8**, 1543 (1972) [C. A. **77**, 113576a (1972)].

6) *A. Mannschreck* und *H. Dvorak*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 547.

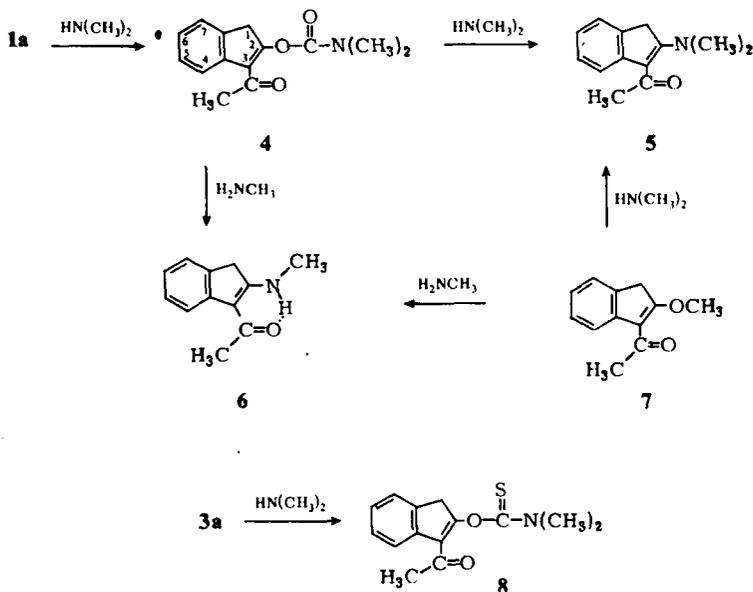
7) *S. Masamune, A. V. Kemp-Jones, J. Green, D. L. Rabenstein, M. Yasunami, K. Takase* und *T. Nozoe*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 283; zum gleichen Problem, jedoch an Hand der ¹H-NMR-Spektren, vgl. auch *V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, V. V. Kiselev, M. A. Voronov* und *Z. N. Budarina*, *Zh. Organ. Khim.* **9**, 1319 (1973) [C. A. **79**, 91359u (1973)]; *V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, Z. N. Budarina* und *V. P. Melushenko*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 563.

8) *W. Uhde* und *K. Hartke*, *Chem. Ber.* **103**, 2675 (1970).

4-H). Diese Daten sind für die richtige Strukturzuordnung der nachfolgend beschriebenen Ringöffnungsprodukte von 1 und 3 mit Alkoholen und Thiolen bedeutsam.



	R
a	CH ₃
b	CH ₂ C ₆ H ₅
c	C ₆ H ₅



Wird das Dioxin **1a** in wasserfreien Alkoholen zum Sieden erhitzt, dann bilden sich die erwarteten Kohlensäureester **9** in praktisch quantitativer Ausbeute. Sie lassen sich ferner durch direkte Acylierung von **2a** mit den entsprechenden Chlorameisensäureestern in Gegenwart von Triäthylamin gewinnen. In analoger Weise entstehen die Thiolkohlsäureester **10** aus **1a** mit 1 mol des zugehörigen Thiols. Überschüssiges Thiol führt unter Substitution des Thiolkohlsäureesters in **10** zu bereits bekannten 3-Acetyl-2-(alkylthio)indenen⁹⁾.

Während in den Lösungen des Carbamid- und Thioncarbamidsäureesters lediglich je eine Substanz der Struktur **4** und **8** spektroskopisch nachweisbar ist, liegen bei den Enolestern **9** und **10** offenbar zwei Isomere vor. Diese unterscheiden sich am auffälligsten durch die unterschiedliche Lage des ¹H-NMR-Signals von 1-H. Nach unseren

⁹⁾ K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. 103, 2687 (1970).

Tab. Spektroskopische Daten von Enolestern des 1-Acetyl-2-indanons

	1H-NMR (CDCl ₃), δ in ppm		4-H m	% Isomeres	Lösungs- mittel	IR in cm ⁻¹		β- bzw. γ-Isomeres C=O 5-Ring	Δ1',3
	CH ₃ CO s	1-H s				C=O Ester	α-Isomeres C=O Acetyl		
4	2.52	3.87	8.0-8.3	100	KBr	1748	1653	—	—
8	2.65	4.07	7.6-7.8	100	KBr	—	1661	—	1605
9a	2.53	3.90	8.1-8.3	80	CHCl ₃	1773	1672	—	1605
β	2.37	3.43	~7.5	20	CHCl ₃	—	—	1773	1631
9b	2.54	3.88	8.1-8.3	79	CHCl ₃	1770	1672	—	1605
β	2.36	3.42	~7.5	21	CHCl ₃	—	—	1770	1629
γ	2.60	3.53	7.6-7.8	—	KBr	—	—	1750	1645
9c	2.57	3.93	8.0-8.3	77	CHCl ₃	1767	1667	—	1603
β	2.40	3.47	~7.5	23	CHCl ₃	—	—	1767	1629
10a	2.53	3.93	8.1-8.3	82	KBr	1739	1661	—	1595
α	2.40	3.50	~7.5	18	CHCl ₃	—	—	1736	1616
β	2.50	3.87	8.0-8.2	82	CH ₂ Cl ₂	1730	1664	—	1600
10b	2.33	3.40	~7.5	18	CH ₂ Cl ₂	—	—	1730	1626
β	2.53	3.93	8.0-8.2	81	KBr	1739	1667	—	1595
α	2.38	3.51	~7.5	19	—	—	—	n	n
10c	u	3.83	8.0-8.2	74	KBr	1785	1662	—	1615
β	u	3.42	~7.5	26	CCl ₄	—	—	1785	1635
11a	2.62	4.06	8.1-8.3	70	CHCl ₃	1750	1670	—	1600
α	2.52	3.50	~7.5	30	CHCl ₃	—	—	1750	1630
β	2.50	3.84	8.1-8.3	—	KBr	—	1673	—	1600
13a	2.47	3.50	~7.5	—	—	—	—	n	n
β	2.40	3.54	~7.7	—	—	—	—	n	n
γ	2.50	3.84	8.0-8.2	—	KBr	—	1670	—	1605
α	2.47	3.45	~7.5	—	—	—	—	n	n
β	2.73	3.50	7.6-7.8	—	KBr	—	—	n	1718

9

u: Zuordnung unsicher
n: nicht vermessen

Erfahrungen beobachtet man hier die beiden *Z*-Enolester α und β , die durch eine schnelle intramolekulare Acylgruppenwanderung, vermutlich über das orthoesterähnliche Zwischenprodukt **12**, ineinander übergehen¹⁰.

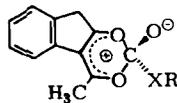
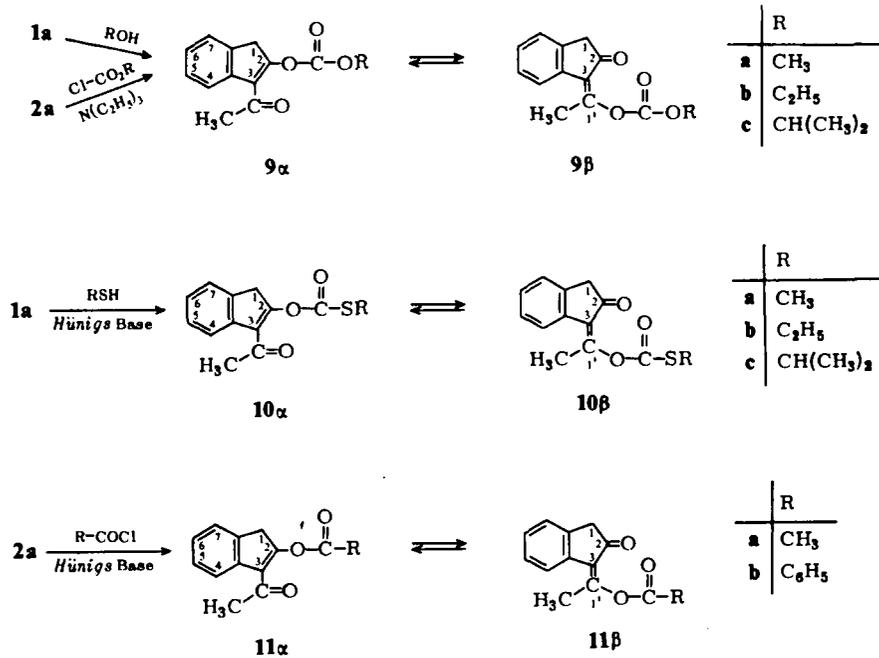
Die kristallinen Kohlendensäureester **9** liegen ausschließlich in der α -Form vor, mit charakteristischen IR-Carbonylbanden (in KBr) um 1770 (O=COR) und 1670 cm^{-1} (O=C-CH₃); erst in Lösung bildet sich zusätzlich die β -Form mit einer C=O-Schwingung des 5-Ringketons bei 1730 cm^{-1} (vgl. Tab.). Diese Zuordnung wird auch NMR-spektroskopisch gestützt und durch Vergleich mit dem strukturell eindeutig abgesicherten Carbamidsäureester **4** erhärtet. Löst man die kristallinen Kohlendensäureester unterhalb -50°C in CDCl_3 , so sind zunächst nur die Signale der α -Form mit einem Singulett um $\delta = 2.55$ (CH₃CO) und um 3.90 ppm (1-H) zu erkennen. Nach kurzer Zeit werden auch die Signale der β -Form mit einem Singulett um $\delta = 2.40$ (CH₃CO) und um 3.45 ppm (1-H) sichtbar. Bei Raumtemperatur ist die Einstellung des Gleichgewichtes so schnell, daß unmittelbar das Gleichgewichtsgemisch $\alpha \rightleftharpoons \beta$ registriert wird. Eine Koaleszenz der NMR-Signale für die α - und β -Form war bis 100°C nicht zu beobachten; höhere Temperaturen ließen sich wegen Zersetzung nicht erreichen.

Völlig analog verhalten sich die Thiolkohlendensäureester **10**. Die für eine Zuordnung zur α - und β -Form wesentlichen NMR-Banden liegen in vergleichbaren Bereichen. In den IR-Spektren von **10** fallen allerdings die Carbonyl-Schwingungen für das 5-Ring-Keton und die Thiolestergruppe übereinander, so daß hier die IR-spektroskopische Differenzierung weniger evident ist als bei **9**.

Die schnelle intramolekulare Acylgruppenwanderung ist keineswegs auf die Kohlendensäure-enolester des 1-Acetyl-2-indanons (**2a**) beschränkt. Verestert man **2a** mit Acetylchlorid oder Benzoylchlorid in Gegenwart von *Hünigs* Base, so entstehen die Carbonsäure-enolester **11**. Diese liegen im Kristall ebenfalls in der α -Form vor, während sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen α - und β -Form ausbildet (vgl. Tab.).

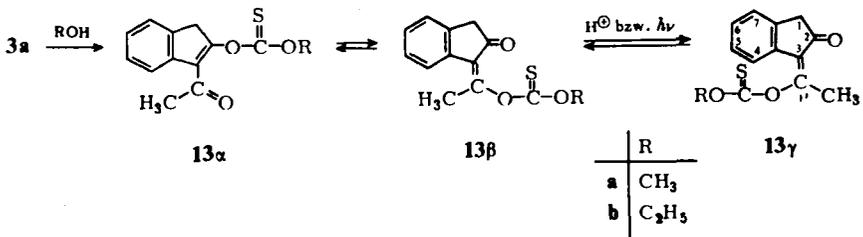
Erwärmt man das Dioxinthon **3a** in siedendem Methanol oder Äthanol, so bilden sich die Thionkohlendensäureester **13a** und **b**, deren Verhalten von dem der bisher beschriebenen Enolester **9–11** abweicht. Das IR-Spektrum der kristallinen Substanzen **13** in KBr spricht mit einer Carbonylschwingung um 1670 (CH₃CO) und einer ausgeprägten C=C-Bande um 1600 cm^{-1} ($\Delta^{2,3}$) eindeutig für das α -Isomere. Die in CDCl_3 registrierten NMR-Spektren lassen aber ebenso eindeutig drei Teilchen erkennen. Eine entsprechende NMR-Aufnahme von **13b** in Schwefelkohlenstoff zeigt unmittelbar nach dem Lösen fast ausschließlich das α -Isomere mit einem 1-H-Signal bei $\delta = 3.72$ ppm und bestätigt zugleich die Aussage der IR-Spektren. Das anfangs nur andeutungsweise vorhandene β -Isomere (1-H bei 3.30 ppm) nimmt im Verlaufe der nächsten Stunden zu. Nach fünftägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur ist schließlich auch das dritte Isomere (γ -Isomeres, 1-H bei 3.37 ppm) zu erkennen. In sorgfältig gereinigtem und von Säurespuren befreitem CDCl_3 bildet sich das γ -Isomere von **13b** ähnlich wie in Schwefelkohlenstoff erst bei mehrstündigem Stehenlassen.

¹⁰ Daß diese Wanderung tatsächlich intramolekular abläuft, haben wir inzwischen an Enolestern des 1-Acetyl- und 1-Benzoyl-2-indanons durch ein Kreuzungsexperiment eindeutig nachweisen können; vgl. E. Wachsen, Diplomarbeit, Univ. Marburg 1973; E. Wachsen und K. Hartke, Chem. Ber. **108**, 138 (1975), nachstehend.



12

Weitere Versuche zeigten, daß die Einstellung des Gleichgewichtes mit dem neuen γ -Isomeren offenbar einer Säurekatalyse unterliegt und seine Bildung thermodynamisch begünstigt ist. Eine Lösung von **13b** in HCl-haltigem Chloroform enthält nach mehreren Stunden vorwiegend γ -Isomeres, das daraus in kristalliner Form gewonnen werden kann. Die mit dem β -Isomeren fast identische Signallage der 1-H-Protonen bei $\delta = 3.50$ ppm und das Auftreten einer sehr starken 5-Ring-Carbonylbande bei 1718 cm^{-1} sprechen in Verbindung mit den übrigen analytischen und spektroskopischen Daten für die erfolgte *trans*-Umlagerung der semicyclischen Doppelbindung des β -Isomeren:



Das γ -Isomere ist in säurefreien Lösungsmitteln tagelang unverändert haltbar, da die *E*-Konfiguration der semicyclischen Doppelbindung eine intramolekulare Acylgruppenwanderung verhindert. Versetzt man die Lösung jedoch mit Protonensäuren, so wird die *cis-trans*-Umlagerung katalysiert, und man beobachtet im NMR-Spektrum erneut alle drei Isomeren. Eine ähnliche Wirkung wie durch Protonen erzielt man beim Bestrahlen einer gelösten Probe des γ -Isomeren mit einer Quecksilberniederdrucklampe.

Diese Erfahrungen haben uns veranlaßt, auch bei einigen der anderen Enolester nach dem noch unbekanntem γ -Isomeren zu suchen. Ähnlich wie **13b** lagert sich auch der Kohlensäure-eno-lester **9b** in HCl-haltigem Chloroform vorwiegend zum γ -Isomeren um, dessen spektroskopische Daten denen von **13b** vergleichbar sind (s. Tab.). Verfolgt man diese Reaktion NMR-spektroskopisch in Deuteriochloroform unter Zusatz von Trifluoressigsäure (0.4 ml CDCl_3 + 5 Tropfen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$), so ist nach 90 Stunden bei Raumtemperatur praktisch ein Gleichgewicht aus $\sim 10\%$ α , $\sim 15\%$ β und $\sim 75\%$ γ erreicht. Ähnlich wie **13b** γ isomerisiert reines **9b** γ in säurefreien Lösungsmitteln nicht.

Auch der Carbamidsäureester **4**, der selbst beim Erwärmen bis 180°C . keine Acylgruppenwanderung zeigt, isomerisiert unter Säurekatalyse. Eine Lösung von **4** in Deuteriochloroform/Trifluoressigsäure (0.4 ml CDCl_3 + 5 Tropfen $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$) weist nach wenigen Minuten bereits deutliche NMR-Signale des β -Isomeren auf: $\delta = 2.47$ ppm (CH_3CO) und 3.65 (1-H). Bei längerer Einwirkungszeit (z. B. 3 h) beobachtet man neben Zersetzungsprodukten auch das γ -Isomere: $\delta = 2.50$ ppm (CH_3CO) und 3.70 (1-H). Das α -Isomere verändert sich erwartungsgemäß bei kurzzeitiger Bestrahlung (30 min) mit einer Quecksilberniederdrucklampe nicht. Bestrahlt man jedoch die sauer isomerisierte Chloroformlösung nach Neutralisieren mit festem Kaliumcarbonat, so wird das β -Isomere photochemisch partiell in das γ -Isomere umgelagert. Es ist uns allerdings nicht gelungen, außer **4a** ein weiteres Isomeres von **4** rein zu isolieren. Dampf man z. B. das Chloroform nach kurzzeitiger Säureeinwirkung und Neutralisation i. Vak. ein, so bestehen die ausgefallenen Kristalle nur aus reinem α -Isomeren, obwohl in der neutralen Lösung auch das β -Isomere vorlag.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die Enolester semicyclischer 1,3-Diketone in den drei isomeren Formen α , β und γ vorliegen können. Zwischen den beiden *Z*-Isomeren α und β findet eine schnelle intramolekulare Acylgruppenwanderung statt. Bei geringer Elektrophilie der Acylgruppe (vgl. den Carbamidsäureester **4**) kann die Umlagerung durch Protonen katalysiert werden. Der Übergang von der *Z*-Reihe in die *E*-Reihe unter Konfigurationswechsel der semicyclischen Doppelbindung (z. B. $\beta \rightleftharpoons \gamma$) läßt sich photochemisch durch Bestrahlen oder ionisch mit Säuren erreichen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband der Chemischen Industrie (Fonds der Chemie) danken wir vielmals für die Förderung dieser Untersuchungen.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer PE 255 und 221, NMR-Spektren: A-60A und T 60 der Varian Associates (Tetramethylsilan als innerer Standard, $\delta = 0.00$ ppm). Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.

4-Methylindeno[2,1-d]-m-dioxin-2-on (1a): Zur Lösung von 1.74 g (10 mmol) 1-Acetyl-2-indanon (**2a**)¹¹ und 1.3 g (10 mmol) Äthyl-diisopropylamin in 10 ml wasserfreiem Chloroform werden bei 0°C unter Rühren 1.46 g (10 mmol) Chlorameisensäure-phenylester getropft. Das nach kurzer Zeit ausfallende gelbe, feinkristalline Pulver wird aus Benzol umkristallisiert. Anstelle von Chlorameisensäure-phenylester können auch 0.98 g (10 mmol) Phosgen (in benzolischer Lösung) mit 20 mmol Äthyl-diisopropylamin eingesetzt werden. Ausb. 0.75 g (38%) gelbe Nadeln vom Schmp. 181°C (aus Benzol). — IR (KBr): 1786, 1709, 1600 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.50$ ppm (CH_3 , s), 6.06 (9-H, s), 7.1–7.7 (5-H bis 8-H, m).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_3$ (200.2) Ber. C 72.00 H 4.03 Gef. C 71.91 H 4.11

4-Benzylindeno[2,1-d]-m-dioxin-2-on (1b): Aus 2.50 g (10 mmol) 1-Phenylacetyl-2-indanon¹² analog zu **1a**. 0.60 g (22%) gelbe Kristalle vom Schmp. 137°C (aus Cyclohexan). — IR (KBr): 1795, 1705, 1610 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.10$ ppm (CH_2 , s), 6.10 (9-H, s), 7.2–7.8 (aromat. H, m).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (276.3) Ber. C 78.25 H 4.38 Gef. C 78.31 H 4.44

4-Phenylindeno[2,1-d]-m-dioxin-2-on (1c): Aus 2.36 g (10 mmol) 1-Benzoyl-2-indanon¹² analog zu **1a**. Nach Zugabe des Chlorameisensäure-phenylesters wird mit 20 ml Petroläther versetzt und auf -20°C abgekühlt. 0.51 g (20%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 151°C (aus Cyclohexan). — IR (KBr): 1798, 1660, 1605 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 6.20$ ppm (9-H, s), 7.0–8.0 (9 aromat. H, m).

$\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (262.3) Ber. C 77.85 H 3.84 Gef. C 77.96 H 4.02

4-Methylindeno[2,1-d]-m-dioxin-2-thion (3a): Zur Lösung von 1.74 g (10 mmol) 1-Acetyl-2-indanon (**2a**)¹¹ und 1.3 g (10 mmol) Äthyl-diisopropylamin in 10 ml wasserfreiem Chloroform werden bei 0°C unter Rühren 1.62 g (10 mmol) Chlorthioameisensäure-O-phenylester getropft. Das nach kurzer Zeit ausfallende gelbe, feinkristalline Pulver ist nach mehrmaligem Waschen mit kaltem Chloroform ($\sim -20^\circ\text{C}$) analysenrein. 2.2 g (51%) vom Schmp. 220°C. — IR (KBr): 1709, 1608 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 2.60$ ppm (CH_3 , s), 6.13 (9-H, s), 7.2–7.7 (5-H bis 8-H, m).

$\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$ (216.2) Ber. C 66.67 H 3.73 S 14.83 Gef. C 66.35 H 3.82 S 14.71

4-Benzylindeno[2,1-d]-m-dioxin-2-thion (3b): Aus 2.50 g (10 mmol) 1-Phenylacetyl-2-indanon¹² analog zu **3a**. 0.80 g (27%) gelbe Kristalle vom Schmp. 235°C. — IR (KBr): 1695, 1655 cm^{-1} . — ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 4.18$ ppm (CH_2 , s), 6.16 (9-H, s), 7.2–7.8 (9 aromat. H, m).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}$ (292.4) Ber. C 73.95 H 4.14 S 10.97 Gef. C 74.15 H 4.01 S 10.78

N,N-Dimethylcarbamidsäure-(3-acetyl-2-indenylester) (4): 1.0 g (5 mmol) **1a** werden mit 0.47 g (5.3 mmol) Dimethylamin in 3 ml 1,2-Dimethoxyäthan übergossen. **1a** löst sich unter Abscheidung weißer Kristallnadeln. 1.1 g (90%) vom Schmp. 98.5°C (aus Cyclohexan).

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ (245.3) Ber. C 68.55 H 6.16 N 5.71 Gef. C 68.64 H 6.22 N 5.64

¹¹ K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. 103, 2667 (1970).

¹² K. Hartke und D. Krampitz, Chem. Ber. 107, 739 (1974).

3-Acetyl-2-dimethylaminoinden (**5**): 4.0 g (20 mmol) **1a** werden in 20 ml Äthanol suspendiert und bei 0°C mit 15 ml einer 30proz. äthanolischen Dimethylaminlösung versetzt. Nach 45 min bei Raumtemp. kühlt man auf -25°C ab und filtriert die ausgefallenen, farblosen Kristallnadeln ab. 2.8 g (70%) vom Schmp. 82°C (aus Cyclohexan) (Lit.⁸) Schmp. 82°C, IR-Spektren identisch).

3-Acetyl-2-methylaminoinden (**6**): Aus 1.0 g (5 mmol) **1a** mit 5 ml einer 30proz. äthanolischen Methylaminlösung analog zu **5**. 0.48 g (65%) farblose Kristallnadeln vom Schmp. 151°C (aus Äthanol) (Lit.⁹) Schmp. 151°C, IR-Spektren identisch).

N,N-Dimethylthiocarbaminsäure-O-(3-acetyl-2-indenylester) (**8**): Aus 1.1 g (5 mmol) **3a** analog zu **4**. 1.0 g (77%) farblose Kristalle vom Schmp. 99°C (aus Cyclohexan).

$C_{14}H_{15}NO_2S$ (261.3) Ber. C 64.34 H 5.79 N 5.36 S 12.27
Gef. C 64.46 H 5.67 N 5.38 S 12.71

Kohlensäure-(3-acetyl-2-indenylester)-methylester (**9aα**)

Weg a: 1.0 g (5 mmol) **1a** werden in 20 ml wasserfreiem Methanol 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Einengen i. Vak. scheiden sich 1.15 g (~100%) farblose Kristalle ab. Schmp. 86°C (aus Methanol).

$C_{13}H_{12}O_4$ (232.3) Ber. C 67.23 H 5.21 Gef. C 67.52 H 5.15

Weg b: Zur Lösung von 1.74 g (10 mmol) 1-Acetyl-2-indanon (**2a**)¹¹ und 1.0 g (10 mmol) Triäthylamin in 30 ml 1,2-Dimethoxyäthan tropft man unter Rühren bei Raumtemp. 0.95 g (10 mmol) Chlorameisensäure-methylester. Nach 60 min wird filtriert, das Filtrat i. Vak. eingengt, und die ausgefallenen, farblosen Kristalle werden aus Methanol umkristallisiert. 1.70 g (74%) vom Schmp. 86°C; laut IR identisch mit Substanz von *Weg a*.

Kohlensäure-(3-acetyl-2-indenylester)-äthylester (**9bα**): Aus 1.0 g (5 mmol) **1a** und 20 ml wasserfreiem Äthanol analog zu **9aα**, *Weg a*, in 100proz. Ausb., oder aus 1.74 g (10 mmol) **2a**¹¹ und 1.1 g (10 mmol) Chlorameisensäure-äthylester analog zu **9aα**, *Weg b*, in 83proz. Ausb. Farblose Kristalle vom Schmp. 78°C (aus Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 68.31 H 5.66

(E)-Kohlensäure-äthylester-[1-(2-oxo-1-indanylid)äthylester] (**9bγ**): 1.0 g **9bα** werden in 15 ml Chloroform gelöst, das nach Durchleiten von Chlorwasserstoff etwa 2% HCl enthält. Dann erwärmt man 12 h auf 45–50°C, dampft i. Vak. ein und bringt den öligen Rückstand durch Verreiben mit Petroläther zur Kristallisation. 0.65 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp. 38–39°C (aus Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_4$ (246.3) Ber. C 68.28 H 5.73 Gef. C 67.82 H 5.52

Kohlensäure-(3-acetyl-2-indenylester)-isopropylester (**9cα**): Aus 1.0 g (5 mmol) **1a** und 20 ml wasserfreiem Isopropylalkohol analog zu **9aα**, *Weg a*, in 92proz. Ausb. Farblose Kristalle vom Schmp. 109°C (aus Isopropylalkohol).

$C_{15}H_{16}O_4$ (260.3) Ber. C 69.21 H 6.20 Gef. C 68.97 H 6.04

Thiokohlensäure-O-(3-acetyl-2-indenylester)-S-methylester (**10aα**): Zur Suspension von 2.0 g (10 mmol) **1a** in 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan und 1.3 g (10 mmol) Äthylidiisopropylamin werden bei 0°C unter Rühren 0.50 g (10.5 mmol) Methanthiol in 5 ml Dimethoxyäthan getropft. Anschließend erwärmt man auf 40°C, bis die gelbe Farbe ~30 min lang verschwunden bleibt, zieht das Lösungsmittel i. Vak. ab und kristallisiert den Rückstand aus Cyclohexan um: 1.16 g (47%) farblose Kristalle vom Schmp. 90°C.

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248.3) Ber. C 62.88 H 4.87 S 12.91 Gef. C 63.37 H 4.84 S 13.12

Thiokohlensäure-O-(3-acetyl-2-indenylester)-S-äthylester (10b α): Aus 2.0 g (10 mmol) **1a** und 0.65 g (10.5 mmol) Äthanthiol analog zu **10a α** . 1.2 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 80°C (aus Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_3S$ (262.3) Ber. C 64.10 H 5.38 S 12.23 Gef. C 64.47 H 5.52 S 11.78

Thiokohlensäure-O-(3-acetyl-2-indenylester)-S-isopropylester (10c α): Aus 2.0 g (10 mmol) **1a** und 0.80 g (10.5 mmol) 2-Propanthiol analog zu **10a α** . 0.46 g (17%) farblose Kristalle vom Schmp. 101°C (aus Cyclohexan).

$C_{15}H_{16}O_3S$ (276.4) Ber. C 65.14 H 5.84 S 11.60 Gef. C 65.26 H 5.86 S 12.01

Essigsäure-(3-acetyl-2-indenylester) (11a α): Zur Lösung von 1.74 g (10 mmol) 1-Acetyl-2-indanon (**2a**)¹¹⁾ in 20 ml 1,2-Dimethoxyäthan und 1.3 g (10 mmol) Äthylidiisopropylamin tropft man bei 0°C unter Rühren 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid. Nach 1 h bei Raumtemp. saugt man ausgefallenes Aminhydrochlorid ab, engt das Filtrat i. Vak. ein und kristallisiert den dunkelgrünen Niederschlag aus Cyclohexan um: 1.25 g (58%) farblose Nadeln vom Schmp. 109°C.

$C_{13}H_{12}O_3$ (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 71.73 H 5.83

Benzoessäure-(3-acetyl-2-indenylester) (11b α): Aus 1.74 g (10 mmol) **2a**¹¹⁾ und 1.41 g (10 mmol) Benzoylchlorid analog zu **11a α** . 2.0 g (72%) farblose Nadeln vom Schmp. 114°C (aus Cyclohexan).

$C_{18}H_{14}O_3$ (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.41 H 5.15

Thiokohlensäure-O-(3-acetyl-2-indenylester)-O-methylester (13a α): 2.2 g (10 mmol) **3a** werden in 300 ml wasserfreiem Dioxan in der Siedehitze gelöst und nach Zusatz von 100 ml wasserfreiem Methanol noch 1 h unter Rückfluß gekocht. Nach Eindampfen i. Vak. extrahiert man das zurückbleibende Öl mehrmals mit heißem Petroläther, aus dem sich beim Abkühlen **13a α** kristallin abscheidet. 1.0 g (40%) farblose Kristalle vom Schmp. 64°C (aus Petroläther).

$C_{13}H_{12}O_3S$ (248.3) Ber. C 62.88 H 4.87 S 12.91 Gef. C 62.43 H 4.82 S 12.99

Thiokohlensäure-O-(3-acetyl-2-indenylester)-O-äthylester (13b α): 1.1 g (5 mmol) **3a** werden in 50 ml wasserfreiem Äthanol auf 40°C erwärmt, bis die gelbe Farbe 30 min lang verschwunden bleibt. Nach Einengen i. Vak. wird der Rückstand aus Äthanol durch Abkühlen auf -20°C umkristallisiert. 0.91 g (70%) farblose Kristalle vom Schmp. 44–45°C (aus Äthanol).

$C_{14}H_{14}O_3S$ (262.2) Ber. C 64.18 H 5.38 S 12.23 Gef. C 63.97 H 5.29 S 11.97

(E)-Thiokohlensäure-O-äthylester-O-[1-(2-oxo-1-indanylid)äthylester] (13b γ): Aus 1.0 g **13b α** analog zu **9b γ** . 0.45 g (45%) farblose Kristalle vom Schmp. 64°C (aus Petroläther).

$C_{14}H_{14}O_3S$ (262.2) Ber. C 64.18 H 5.38 S 12.23 Gef. C 64.11 H 5.55 S 12.48