

Acylgruppenwanderung, III<sup>1,2)</sup>

## 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  $\alpha$ -Form vor. Bei **9**, **10**, **11** und **13** beobachtet man in Lösung ein Gleichgewicht mit dem  $\beta$ -Isomeren aufgrund einer schnellen intramolekularen 1,5-Acylgruppenwanderung. Durch Protonenkatalyse entsteht daneben noch das  $\gamma$ -Isomere, das bei **9b** und **13b** rein isoliert werden konnte. Der Übergang  $\beta$ -Isomeres  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -Isomeres wird auch photochemisch erreicht.

Acyl Group Migration, III<sup>1,2)</sup>

### 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  $\alpha$ -form. In the case of **9**, **10**, **11** and **13** in solution a rapid equilibrium with the  $\beta$ -isomer is established by an intramolecular 1,5-acyl shift. By proton catalysis the  $\gamma$ -isomer is formed in addition to the  $\alpha$ - and  $\beta$ -isomer. **9by** and **13by** have been isolated in pure crystalline form. The configurational change  $\beta$ -isomer  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -isomer is also obtained photochemically.

Die intramolekulare Wanderung einer Acylgruppe unter Bildung des thermodynamisch stabileren Produktes ist bereits seit der Jahrhundertwende bekannt<sup>3)</sup>. Diese Beobachtungen beziehen sich vornehmlich auf den Austausch der Acylgruppe zwi-

<sup>1)</sup> II. Mittel.: K. Hartke, R. Matusch und D. Krampitz, Liebigs Ann. Chem. 1975, im Druck.

<sup>2)</sup> Auszugsweise als Kurzmittel. erschienen: K. Hartke, D. Krampitz und W. Uhde, Chimia 27, 209 (1973).

<sup>3)</sup> 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-indanone<sup>4)</sup> gefunden. Unabhängig davon beobachtete eine russische Arbeitsgruppe die thermische 1,5-Acylwanderung bei den Enolestern des Acetylacetons<sup>5)</sup>. Inzwischen haben sich weitere Forschergruppen dieses Problems angenommen, wie Publikationen von *Mannschreck* und *Dvorak*<sup>6)</sup> über die kinetischen Parameter der Enolester des Acetylacetons sowie von *Masamune* und Mitarbb.<sup>7)</sup> über die temperaturabhängigen <sup>13</sup>C-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 ist<sup>8)</sup>. 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<sup>-1</sup> (O=C–CH<sub>3</sub>) aus; ferner erscheint im NMR-Spektrum u. a. ein Singulett bei  $\delta$  = 2.52 ppm (CH<sub>3</sub>CO), ein Singulett bei 3.87 (1-H) und ein Multiplett bei 8.0–8.3 (4-H). Entsprechendes gilt für den Thioncarbamidsäureester **8**: 1661 cm<sup>-1</sup> (O=C–CH<sub>3</sub>);  $\delta$  = 2.65 ppm (s, CH<sub>3</sub>CO), 4.07 (s, 1-H) und 7.6–7.8 (m,

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

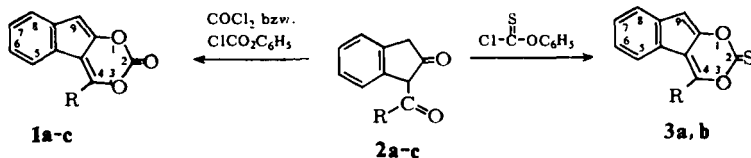
5) *V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, V. V. Kiselev, M. A. Voronov, L. E. Nivorozhkin* und *Z. N. Budarina*, Dokl. Akad. Nauk **204**, 1363 (1972) [C. A. **77**, 87202d (1972)]; sowie *Zh. Organ. Khim.* **8**, 1543 (1972) [C. A. **77**, 113576a (1972)].

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

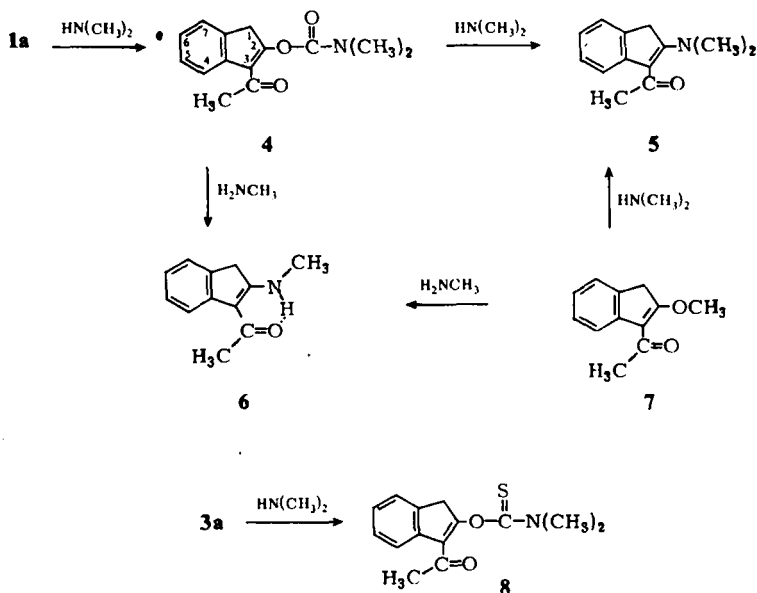
7) *S. Masamune, A. V. Kemp-Jones, J. Green, D. L. Rabenstein, M. Yasunami, K. Takase* und *T. Nozoe*, *J. C. S. Chem. Commun.* **1973**, 283; zum gleichen Problem, jedoch an Hand der <sup>1</sup>H-NMR-Spektren, vgl. auch *V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, V. V. Kiselev, M. A. Voronov* 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 <sub>3</sub>
b	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
c	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>



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)inden<sup>9)</sup>.

Während in den Lösungen des Carbamid- und Thioncarbaminsäureesters 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 <sup>1</sup>H-NMR-Signals von 1-H. Nach unseren

<sup>9)</sup> K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. 103, 2687 (1970).

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

	1H-NMR (CDCl <sub>3</sub> ), δ in ppm		4-H m	% Isomeres	Lösungs- mittel	IR in cm <sup>-1</sup>			β- bzw. γ-Isomeres C=O 5-Ring
	CH <sub>3</sub> CO s	1-H s				C=O Ester	α-Isomeres C=O Acetyl	Δ2,3	
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 <sub>3</sub>	1773	1672	1605	—
β	2.37	3.43	~7.5	20	CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	1730
9b	2.54	3.88	8.1-8.3	79	CHCl <sub>3</sub>	1770	1672	1605	—
β	2.36	3.42	~7.5	21	CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	1727
γ	2.60	3.53	7.6-7.8	—	KBr	—	—	—	1723
9c	2.57	3.93	8.0-8.3	77	CHCl <sub>3</sub>	1767	1667	1603	—
β	2.40	3.47	~7.5	23	CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	1724
10a	2.53	3.93	8.1-8.3	82	KBr	1739	1661	1595	—
α	2.40	3.50	~7.5	18	CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	1736
β	2.50	3.87	8.0-8.2	82	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1730	1664	1600	—
10b	2.33	3.40	~7.5	18	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	—	—	—	1730
β	2.53	3.93	8.0-8.2	81	KBr	1739	1667	1595	—
α	2.38	3.51	~7.5	19	—	—	—	—	—
10c	u	3.83	8.0-8.2	74	KBr	1785	1662	1615	n
α	u	3.42	~7.5	26	CCl <sub>4</sub>	—	—	—	—
β	2.62	4.06	8.1-8.3	70	CHCl <sub>3</sub>	1750	1670	1600	1735
11b	2.52	3.50	~7.5	30	CHCl <sub>3</sub>	—	—	—	1750
α	2.50	3.84	8.1-8.3	—	KBr	—	1673	1600	—
β	2.47	3.50	~7.5	—	—	—	—	—	n
13a	2.40	3.54	~7.7	—	—	—	—	—	n
γ	2.50	3.84	8.0-8.2	—	KBr	—	1670	1605	n
α	2.47	3.45	~7.5	—	—	—	—	—	n
β	2.73	3.50	7.6-7.8	—	KBr	—	—	—	n
γ	—	—	—	—	—	—	—	—	u

9

u: Zuordnung unsicher  
n: nicht vermessen

Erfahrungen beobachtet man hier die beiden *Z*-Enolester  $\alpha$  und  $\beta$ , die durch eine schnelle intramolekulare Acylgruppenwanderung, vermutlich über das orthoesterähnliche Zwischenprodukt **12**, ineinander übergehen<sup>10</sup>.

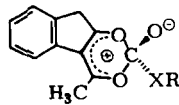
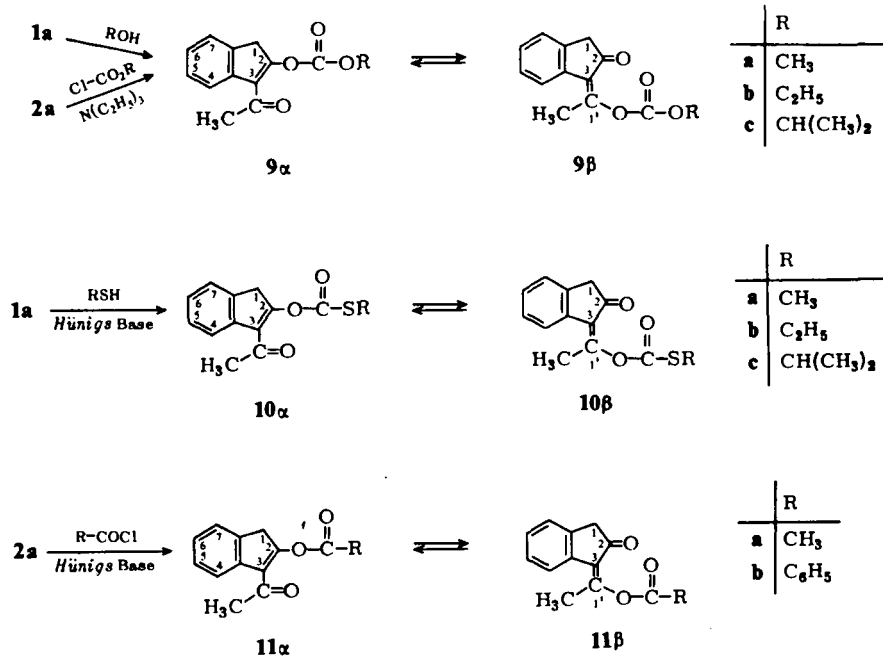
Die kristallinen Kohlendensäureester **9** liegen ausschließlich in der  $\alpha$ -Form vor, mit charakteristischen IR-Carbonylbanden (in KBr) um 1770 (O=COR) und 1670  $\text{cm}^{-1}$  (O=C-CH<sub>3</sub>); erst in Lösung bildet sich zusätzlich die  $\beta$ -Form mit einer C=O-Schwingung des 5-Ringketons bei 1730  $\text{cm}^{-1}$  (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  $-50^\circ\text{C}$  in  $\text{CDCl}_3$ , so sind zunächst nur die Signale der  $\alpha$ -Form mit einem Singulett um  $\delta = 2.55$  (CH<sub>3</sub>CO) und um 3.90 ppm (1-H) zu erkennen. Nach kurzer Zeit werden auch die Signale der  $\beta$ -Form mit einem Singulett um  $\delta = 2.40$  (CH<sub>3</sub>CO) 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  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form war bis  $100^\circ\text{C}$  nicht zu beobachten; höhere Temperaturen ließen sich wegen Zersetzung nicht erreichen.

Völlig analog verhalten sich die Thiolkohlendensäureester **10**. Die für eine Zuordnung zur  $\alpha$ - und  $\beta$ -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  $\alpha$ -Form vor, während sich in Lösung ein Gleichgewicht zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form ausbildet (vgl. Tab.).

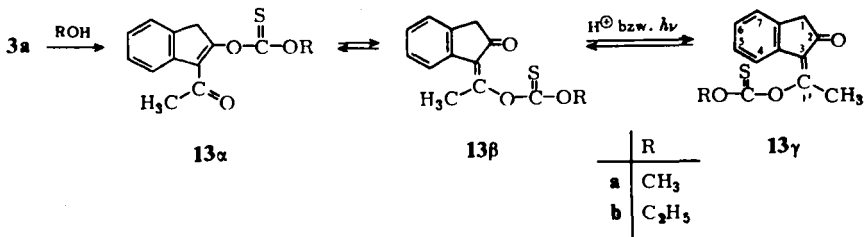
Erwärmt man das Dioxinthon **3a** in siedendem Methanol oder Äthanol, so bilden sich die Thionkohlendensäureester **13a** und **b**, deren Verhalten von dem der bisher beschriebenen Enolester **9–11** abweicht. Das IR-Spektrum der kristallinen Substanzen **13** in KBr spricht mit einer Carbonylschwingung um 1670 (CH<sub>3</sub>CO) und einer ausgeprägten C=C-Bande um 1600  $\text{cm}^{-1}$  ( $\Delta^{2,3}$ ) eindeutig für das  $\alpha$ -Isomere. Die in  $\text{CDCl}_3$  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  $\alpha$ -Isomere mit einem 1-H-Signal bei  $\delta = 3.72$  ppm und bestätigt zugleich die Aussage der IR-Spektren. Das anfangs nur andeutungsweise vorhandene  $\beta$ -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 ( $\gamma$ -Isomeres, 1-H bei 3.37 ppm) zu erkennen. In sorgfältig gereinigtem und von Säurespuren befreitem  $\text{CDCl}_3$  bildet sich das  $\gamma$ -Isomere von **13b** ähnlich wie in Schwefelkohlenstoff erst bei mehrstündigem Stehenlassen.

<sup>10</sup> 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  $\gamma$ -Isomeren offenbar einer Säurekatalyse unterliegt und seine Bildung thermodynamisch begünstigt ist. Eine Lösung von **13b** in HCl-haltigem Chloroform enthält nach mehreren Stunden vorwiegend  $\gamma$ -Isomeres, das daraus in kristalliner Form gewonnen werden kann. Die mit dem  $\beta$ -Isomeren fast identische Signallage der 1-H-Protonen bei  $\delta = 3.50$  ppm und das Auftreten einer sehr starken 5-Ring-Carbonylbande bei  $1718\text{ cm}^{-1}$  sprechen in Verbindung mit den übrigen analytischen und spektroskopischen Daten für die erfolgte *trans*-Umlagerung der semicyclischen Doppelbindung des  $\beta$ -Isomeren:



Das  $\gamma$ -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  $\gamma$ -Isomeren mit einer Quecksilberniederdrucklampe.

Diese Erfahrungen haben uns veranlaßt, auch bei einigen der anderen Enolester nach dem noch unbekanntem  $\gamma$ -Isomeren zu suchen. Ähnlich wie **13b** lagert sich auch der Kohlensäure-eno-lester **9b** in HCl-haltigem Chloroform vorwiegend zum  $\gamma$ -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  $\text{CDCl}_3$  + 5 Tropfen  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ), so ist nach 90 Stunden bei Raumtemperatur praktisch ein Gleichgewicht aus  $\sim 10\%$   $\alpha$ ,  $\sim 15\%$   $\beta$  und  $\sim 75\%$   $\gamma$  erreicht. Ähnlich wie **13b**  $\gamma$  isomerisiert reines **9b**  $\gamma$  in säurefreien Lösungsmitteln nicht.

Auch der Carbamidsäureester **4**, der selbst beim Erwärmen bis  $180^\circ\text{C}$ . keine Acylgruppenwanderung zeigt, isomerisiert unter Säurekatalyse. Eine Lösung von **4** in Deuteriochloroform/Trifluoressigsäure (0.4 ml  $\text{CDCl}_3$  + 5 Tropfen  $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) weist nach wenigen Minuten bereits deutliche NMR-Signale des  $\beta$ -Isomeren auf:  $\delta = 2.47$  ppm ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) und 3.65 (1-H). Bei längerer Einwirkungszeit (z. B. 3 h) beobachtet man neben Zersetzungsprodukten auch das  $\gamma$ -Isomere:  $\delta = 2.50$  ppm ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) und 3.70 (1-H). Das  $\alpha$ -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  $\beta$ -Isomere photochemisch partiell in das  $\gamma$ -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  $\alpha$ -Isomeren, obwohl in der neutralen Lösung auch das  $\beta$ -Isomere vorlag.

Zusammenfassend bleibt festzuhalten, daß die Enolester semicyclischer 1,3-Diketone in den drei isomeren Formen  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  vorliegen können. Zwischen den beiden *Z*-Isomeren  $\alpha$  und  $\beta$  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**)<sup>11</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.50$  ppm ( $\text{CH}_3$ , 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-indanon<sup>12</sup> analog zu **1a**. 0.60 g (22%) gelbe Kristalle vom Schmp. 137°C (aus Cyclohexan). — IR (KBr): 1795, 1705, 1610  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.10$  ppm ( $\text{CH}_2$ , 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-indanon<sup>12</sup> analog zu **1a**. Nach Zugabe des Chlorameisensäure-phenylesters wird mit 20 ml Petroläther versetzt und auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. 0.51 g (20%) orangegelbe Kristalle vom Schmp. 151°C (aus Cyclohexan). — IR (KBr): 1798, 1660, 1605  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.20$  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**)<sup>11</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.60$  ppm ( $\text{CH}_3$ , 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-indanon<sup>12</sup> analog zu **3a**. 0.80 g (27%) gelbe Kristalle vom Schmp. 235°C. — IR (KBr): 1695, 1655  $\text{cm}^{-1}$ . — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.18$  ppm ( $\text{CH}_2$ , 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

<sup>11</sup> K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. 103, 2667 (1970).

<sup>12</sup> 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.<sup>8</sup>) 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.<sup>9</sup>) 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**)<sup>11</sup> 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**<sup>11</sup> 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 $\alpha$ )*: Aus 2.0 g (10 mmol) **1a** und 0.65 g (10.5 mmol) Äthanthiol analog zu **10a $\alpha$** . 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 $\alpha$ )*: Aus 2.0 g (10 mmol) **1a** und 0.80 g (10.5 mmol) 2-Propanthiol analog zu **10a $\alpha$** . 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 $\alpha$ )*: Zur Lösung von 1.74 g (10 mmol) 1-Acetyl-2-indanon (**2a**)<sup>11)</sup> 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 $\alpha$ )*: Aus 1.74 g (10 mmol) **2a**<sup>11)</sup> und 1.41 g (10 mmol) Benzoylchlorid analog zu **11a $\alpha$** . 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 $\alpha$ )*: 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 $\alpha$**  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 $\alpha$ )*: 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 $\gamma$ )*: Aus 1.0 g **13b $\alpha$**  analog zu **9b $\gamma$** . 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