

Acylgruppenwanderung, IV<sup>1)</sup>

## Hammett-Korrelation bei der Acylgruppenwanderung *p*-substituierter 3-Benzoyl-2-indenylacetate — Nachweis einer intramolekularen Wanderung der Estergruppe

Eberhard Wachsen und Klaus Hartke\*

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

Eingegangen am 1. Juli 1974

2-Pyrrolidinoinden (1) läßt sich mit Carbonsäurehalogeniden in die 3-Acyl-2-pyrrolidinoindene (2) überführen und mit 25proz. Ameisensäure zu den 1-Acyl-2-indanonon (3) verseifen, die mit Carbonsäurehalogeniden in die 3-Acyl-2-indenylcarbonester 4–11 umwandelbar sind. Der *p*-Substituenteneinfluß der 3-Aroyl-2-indenylacetate 6–10 auf die Gleichgewichtslage der Acetylgruppenwanderung zwischen den Isomeren A und C gehorcht einer Hammett-Korrelation mit  $\sigma_p^+$ -Werten. Mit Ausnahme des [3-(*p*-Nitrobenzoyl)-2-indenyl]acetats (7A), das in beiden isomeren Formen A und C kristallin erhalten wird, liegen alle übrigen 3-Acyl-2-indenylcarbonester kristallin nur in der Struktur A vor. Ein Kreuzungsexperiment der Enolester 6, 11, 12 und 13 beweist, daß die Acylgruppenwanderung A  $\rightleftharpoons$  C in  $\beta$ -Diketonen ausschließlich intramolekular verläuft.

Acyl Group Migration, IV<sup>1)</sup>

### Hammett Correlation of Acyl Group Migration in 3-Benzoyl-2-indenyl Acetates. — Evidence for an Intramolecular Mechanism

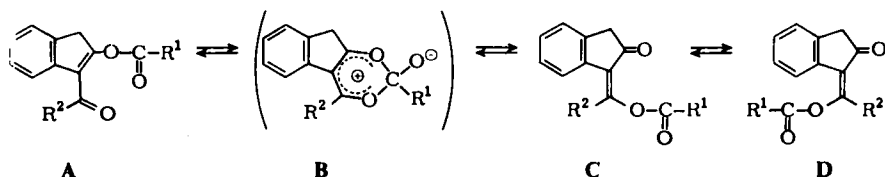
2-Pyrrolidinoindene (1) has been acylated with acyl halides to form the 3-acyl-2-pyrrolidinoindenes (2) and hydrolysed with 25% formic acid to yield the 1-acyl-2-indanones (3), which have been esterified with acyl halides to give the 3-acyl-2-indenyl esters 4–11. The influence of *p*-substituents in the 3-acyl-2-indenyl acetates 6–10 on the equilibrium position of the acetyl group migration between the isomers A and C follows a Hammett correlation. With the exception of 3-(*p*-nitrobenzoyl)-2-indenyl acetate (7A), which has been obtained crystalline in both isomeric forms A and C, all 3-acyl-2-indenyl esters exist only as isomer A in the solid state. A crossing experiment with the enolesters 6, 11, 12 and 13 demonstrates that the acyl group migration A  $\rightleftharpoons$  C in the enolesters of  $\beta$ -diketones follows exclusively an intramolecular pathway.

In den vorangegangenen Untersuchungen<sup>1,2)</sup> unserer Arbeitsgruppe konnten wir zeigen, daß sich die Enolester verschiedener  $\beta$ -Diketone durch eine schnelle thermische 1,5-Acylgruppenwanderung auszeichnen. Zum weiteren Studium dieser Reaktion

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: K. Hartke, D. Krampitz und W. Uhde, Chem. Ber. 108, 128 (1975), vorstehend.

<sup>2)</sup> II. Mitteil.: K. Hartke, R. Matusch und D. Krampitz, Liebigs Ann. Chem. 1975, im Druck.

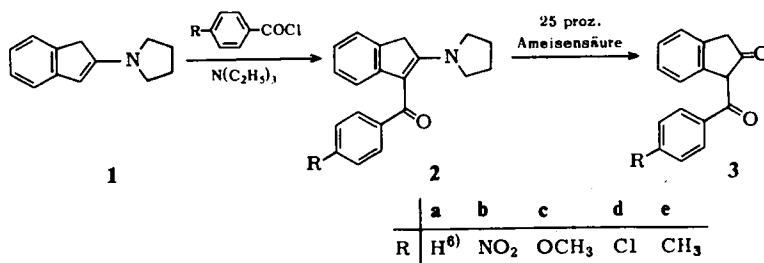
haben sich die Enolester von 1-Acyl-2-indanonon als besonders geeignet erwiesen. Sie kristallisieren gut, und zwar nach Aussage der Feststoff-IR-Spektren in Form des Isomeren A, während sich in Lösung durch Acylgruppenwanderung schnell ein Gleichgewicht zwischen A und C einstellt. Dieses läßt sich besonders gut NMR-spektroskopisch verfolgen, da neben den Aromatenmultipletts nur einfache Singulets für die verschiedenen Protonen auftreten. Ferner sind durch die semicyclische  $\beta$ -Diketonstruktur lediglich die drei Isomeren A, C und D möglich.



Nachstehend wird der Substituenteneinfluß *p*-substituierter 3-Benzoyl-2-indenylacetate auf die Gleichgewichtskonstante untersucht und durch ein Kreuzungsexperiment nachgewiesen, daß die Acylgruppe entsprechend dem Übergangszustand B ausschließlich intramolekular wandert.

### A. Synthese der Ester

Semicyclische  $\beta$ -Diketone sind grundsätzlich nach dem Enaminverfahren von *Hünig* zugänglich<sup>3,4)</sup>. Im vorliegenden Fall wurde dieses Verfahren jedoch erst durch den Einsatz von 2-Pyrrolidinoinden (1)<sup>5)</sup> bei anschließender Verseifung von 2 mit 25proz. Ameisensäure zum  $\beta$ -Diketon 3 für die Acylierung von 2-Aminoinden anwendbar<sup>6)</sup>.



Im Gegensatz zu den aliphatischen 3-Acyl-2-pyrrolidinoinden, die auf Grund ihrer Oxidationsempfindlichkeit schwer zu reinigen sind<sup>6)</sup>, fallen die 3-Aroyl-2-pyrrolidinoindene 2 als sehr stabile, intensiv farbige Verbindungen in guten Ausbeuten an. Dabei verläuft die Acylierung mit *p*-substituierten Benzoylchloriden beim Übergang von Akzeptor- zu Donatorgruppen erwartungsgemäß zunehmend langsamer und erfordert bei 2c sogar mehrstündiges Erwärmen. Bei der Hydrolyse von 2  $\rightarrow$  3 wirkt sich der Substituenteneinfluß umgekehrt aus; bei 2b muß die Ameisensäure sogar durch verdünnte Salzsäure ersetzt werden, was allerdings zu einer partiellen Säurespaltung des Diketons führt.

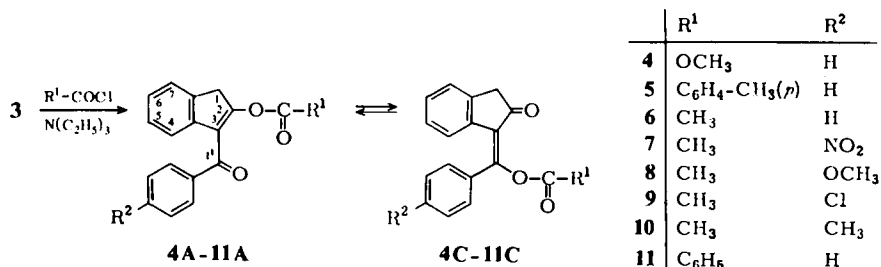
3) S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. **90**, 2833 (1957).

4) S. Hünig und W. Lendle, Chem. Ber. **93**, 909 (1960).

5) W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. **102**, 575 (1969).

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

Die Enolester 4—11 erhält man durch direkte Umsetzung der Diketone 3 mit dem entsprechenden Säurechlorid in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triäthylamin. Für eine NMR-spektroskopische Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten sowie weiterer kinetischer Daten verwenden wir im folgenden nur die Essigsäureester.



Ein Vergleich der NMR-Daten von 4—6 zeigt nämlich, daß die Signale der Ester-methyl- und der C-1-Methylenprotonen in den Isomeren A und C nur bei 6 deutlich voneinander abgesetzt sind, während sie in dem Kohlensäureester 4 und dem Aryl-carbonsäureester 5 teilweise zusammenfallen.

### B. Hammett-Korrelation für die Gleichgewichtskonstante *p*-substituierter 3-Benzoyl-2-indenyl-acetate

Die Gleichgewichtskonstante für die Acylgruppenwanderung A  $\rightleftharpoons$  C ist bei unsymmetrischen *O*-Acyl- $\beta$ -Diketonen erwartungsgemäß ungleich eins. Ein Vergleich der Feststoff- und der Lösungs-IR-Spektren mit den NMR-Daten deutet bereits darauf hin, daß im Kernresonanzspektrum die größeren Peaks stets dem Isomeren A zuzuordnen sind<sup>6)</sup>. Diesen Befund haben wir durch Variation des *p*-ständigen Substituenten R<sup>2</sup> im 3-Benzoyl-2-indenyl-acetat erhärten können. Eine Verringerung der Elektronendichte durch einen -M-Substituenten wird das Isomere C stärker begünstigen, während ein +M-Substituent das Gleichgewicht in entgegengesetzter Richtung beeinflussen sollte. Die beiden extremen Beispiele 7 und 8 mit einer starken Akzeptor- bzw. Donatorgruppe zeigen das erwartete Ergebnis (vgl. Tab. 1).

Bei annähernd unveränderter chemischer Verschiebung der Signale ist das Integralverhältnis C/A der CH<sub>3</sub>CO-Protonen bei 7 gegenüber 6 vergrößert, entsprechend einer Verschiebung des Gleichgewichtes zu C hin, während es umgekehrt bei 8 gegenüber 6 deutlich gesunken ist. Dieses Ergebnis zeigt erneut, daß das A-Isomere mit endocyclischer Doppelbindung in CDCl<sub>3</sub>-Lösung die thermodynamisch begünstigte Form der 3-Acyl-2-indenylester darstellt.

Unter Einbeziehung der Ester 9 und 10 haben wir ferner versucht, entsprechend der Hammett-Korrelation (Gleichung (1)) die Reaktionskonstante  $\rho$  zu bestimmen.

$$\lg \frac{K_R}{K_0} = \rho \cdot \sigma \quad (1)$$

$K_R$ : Gleichgewichtskonstante beim Substituenten R

$K_0$ : Gleichgewichtskonstante ohne Substituenten

$\rho$ : Reaktionskonstante

$\sigma$ : Substituentenkonstante

Die üblichen Substituentenkonstanten von *Hammett* in der Erweiterung nach *Jaffé*<sup>7)</sup> berücksichtigen nur induktive Effekte unter Ausschluß konjugativer Wechselwirkungen und korrelieren schlecht mit unseren Meßwerten. Eine wesentlich bessere Übereinstimmung erzielten wir mit den  $\sigma_p^+$ -Werten von *Brown*<sup>8)</sup>, denen ein vorwiegend konjugativer Substituenteneinfluß zu Grunde liegt. Die fünf Meßpunkte werden durch eine nach dem Verfahren der Summe der kleinsten Fehlerquadrate berechnete Gerade mit einem Korrelationskoeffizienten  $k_r = 0.98$  angenähert. Der Reaktionskonstanten  $\rho = 0.344$  entspricht eine Änderung der Gleichgewichtskonstanten auf das 2.2fache pro  $\sigma$ -Einheit.

$$\lg \frac{K_R}{K_0} = 0.344 \cdot \sigma \pm 0.0$$

Tab. 1. Gleichgewichtskonstanten der Enolester 6–10 in  $\text{CDCl}_3$  und die dazugehörigen Substituentenkonstanten

Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	$K = C/A$	$\lg (K_R/K_0)$	$\sigma_p^{+8)}$
6	CH <sub>3</sub>	H	0.26	0	$\pm 0.0$
7	CH <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	0.52	+0.301	+0.79
8	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	0.14	-0.269	-0.78
9	CH <sub>3</sub>	Cl	0.25	-0.025	+0.11
10	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	0.23	-0.023	-0.31

### C. Acylgruppenwanderung im kristallinen Zustand

Während alle bisher von uns beschriebenen 3-Acyl-2-indenylester aus ihren Lösungen in Form des Isomeren A auskristallisieren, liefert der Ester 7 entweder A oder C. Dampft man eine Lösung von 7 in Tetrahydrofuran ein und fügt Äthanol zu, so verwandelt sich der ölige Rückstand in ein gelbgrünes, feinkristallines Pulver. IR-Banden bei  $1650 \text{ cm}^{-1}$  (C=O,  $\alpha, \beta$ - $\alpha', \beta'$ -ungesättigtes Keton) und bei  $1607 \text{ cm}^{-1}$  (C=C, endocyclisch im 5-Ring) weisen diese Form eindeutig als das Isomere A aus. Läßt man dagegen 7 aus Diäthyläther langsam auskristallisieren, so erhält man gelbbraune Kristalle, die auf Grund ihres IR-Spektrums mit einer Bande bei  $1725 \text{ cm}^{-1}$  (C=O,  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes 5-Ringketon) und bei  $1620 \text{ cm}^{-1}$  (C=C, semicyclisch) das Isomere C darstellen. Letzteres ist im Gegensatz zu den übrigen Estern dieser Reihe in kristalliner Form thermodynamisch stabiler, denn 7A wandelt sich bei Raumtemp. innerhalb weniger Wochen quantitativ in 7C um. Diese Acylgruppenwanderung im kristallinen Zustand läßt sich durch Erwärmen beschleunigen. Andererseits ist A bei  $-25^\circ\text{C}$  über fünf Monate völlig stabil.

### D. Nachweis der intramolekularen Wanderung der Estergruppe

In allen bisher publizierten Beispielen einer Acylgruppenwanderung in Enolestern von  $\beta$ -Diketonen wird eine intramolekulare 1,5-sigmatrope Umlagerung mit einem

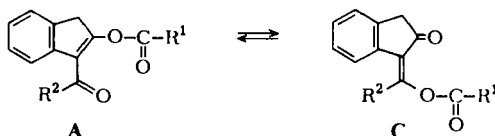
<sup>7)</sup> Übersicht: *H. H. Jaffé*, Chem. Rev. **53**, 191 (1953).

<sup>8)</sup> *H. C. Brown* und *Y. Okamoto*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1913 (1957); **80**, 4979 (1958).

cyclischen Übergangszustand **B** (S. 139) angenommen<sup>5,9,10,11</sup>). Dabei kann ein intermolekularer ionischer Austauschmechanismus nicht a priori ausgeschlossen werden.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten vermag ein geeignetes Kreuzungsexperiment zu entscheiden. Dafür werden vier in der Ester- bzw. der Diketonkomponente unterschiedliche Enolester benötigt, deren NMR-Spektren jeweils eine eindeutige Zuordnung ermöglichen. Als geeignet erwiesen sich die Ester **6** und **12**<sup>6)</sup> sowie deren mögliche Kreuzungsprodukte **11** und **13**<sup>6)</sup>, die mit ihren NMR-Daten in Tab. 2 zusammengefaßt sind.

Tab. 2. NMR-Daten (CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte in ppm) der Ester **6**, **11**, **12** und **13**



Verb.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Isomeres	1-H (s)	H <sub>3</sub> C—C=O (s)	aromat. H (m)
<b>6</b>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	3.83	1.8	7–8
			C	3.49	2.31	
<b>11</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	A	4.11	—	7–8.1
			C	3.50	—	
<b>12</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	A	3.98	2.56	7.3–8.3
			C	3.43	2.48	
<b>13</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	A	3.83	{2.56 <sup>a)</sup>	7.3–8.1
			C	3.50	{2.48 <sup>a)</sup>	

<sup>a)</sup> Die insgesamt vier Methylgruppen der beiden Isomeren ergeben diese beiden Signale, die nicht im einzelnen zugeordnet werden.

Bei ausschließlich intramolekularer Wanderung über den Übergangszustand **B** zeigt das NMR-Spektrum einer gemeinsamen Lösung von **6** und **12** im Bereich von 1.8 bis 4.2 ppm nur die insgesamt 8 Peaks der entsprechenden Isomeren **A** und **C** (siehe Abb.). Bei einem selbst teilweise intermolekularen Austausch müßten im Verlauf der Zeit zusätzlich die neuen Signale der Ester **11** und **13** zu beobachten sein. Dort, wo einzelne Signale zusammenfallen, sollte sich wenigstens das Integralverhältnis signifikant verändern.

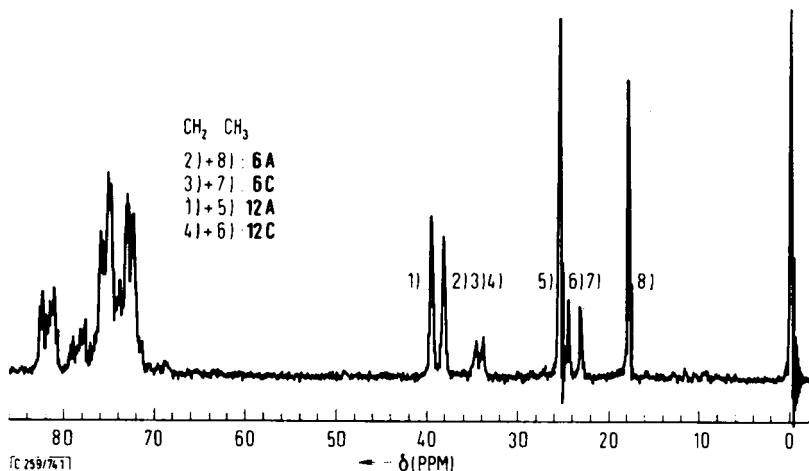
Tatsächlich konnten wir aber in einer CDCl<sub>3</sub>-Lösung innerhalb von 11 Tagen NMR-spektroskopisch keinerlei Veränderung beobachten. Auch in [D<sub>6</sub>]Aceton ließen sich innerhalb desselben Zeitraumes keine zusätzlichen Signale von **11** und **13** feststellen. Die Verwendung des noch polarereren protischen Lösungsmittelgemisches CDCl<sub>3</sub>/CD<sub>3</sub>OD — in reinem Methanol sind die Substanzen zu schlecht löslich — führte rasch zu partieller Zersetzung. Aber auch hier waren daneben keine Kreuzungs-

<sup>9)</sup> V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, Z. N. Budarina und V. P. Metlushenko, Tetrahedron Lett. 1974, 563, und hier zitierte Literatur.

<sup>10)</sup> A. Mannschreck und H. Dvorak, Tetrahedron Lett. 1973, 547.

<sup>11)</sup> 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.

produkte zu finden. Für alle drei Lösungen haben wir in einem Parallelversuch durch Zugabe geringer Mengen der Ester **11** und **13** sichergestellt, daß diese entsprechend Tab. 2 NMR-spektroskopisch neben **6** und **12** auch nachzuweisen sind.



Gemeinsames NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) der Ester **6** und **12**

Das Experiment bestätigt somit eindeutig, daß die Acylgruppenwanderung in  $\beta$ -Diketon-enolestern ausschließlich intramolekular erfolgt.

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

## Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit dem PE 257 der Firma Perkin-Elmer, NMR-Spektren mit dem A 60-A oder T 60 der Varian Associates (Tetramethylsilan als innerer Standard,  $\delta = 0.00$  ppm). Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Die Gleichgewichtskonstanten der Ester wurden durch jeweils zehnmaliges Integrieren entsprechender Signale in drei bis fünf verschiedenen Lösungen der Ester bei  $40^\circ\text{C}$  bestimmt; der mittlere Fehler beträgt  $\pm 5\%$ , bei einem sehr unterschiedlichen Isomerenverhältnis bis zu  $\pm 10\%$ .

**3-(p-Nitrobenzoyl)-2-pyrrolidinoinden (2b):** Zur Lösung von 9.25 g (50 mmol) **1** und 5.0 g (50 mmol) Triäthylamin in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran (THF) tropft man unter Rühren eine Lösung von 9.3 g (50 mmol) *p*-Nitrobenzoylchlorid in 10 ml THF. Nach 1/2 h wird der farbige Kristallbrei abgesaugt und zunächst mit Wasser, dann mit THF ausgewaschen. 12.1 g (73%) dunkelviolette Kristalle vom Schmp.  $215-218^\circ\text{C}$  (aus Äthanol).

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_3$  (334.4) Ber. C 71.84 H 5.42 N 8.37 Gef. C 72.25 H 5.24 N 8.39

**3-(p-Methoxybenzoyl)-2-pyrrolidinoinden (2c):** Analog erhält man aus 9.25 g (50 mmol) **1** und 8.5 g (50 mmol) *p*-Methoxybenzoylchlorid nach 3stdg. Rühren bei  $50^\circ\text{C}$  11.1 g (70%) orangefarbene Kristalle vom Schmp.  $211-214^\circ\text{C}$  (aus Äthanol).

$\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NO}_2$  (319.4) Ber. C 78.96 H 6.62 N 4.38 Gef. C 79.02 H 6.71 N 4.20

*3-(p-Chlorbenzoyl)-2-pyrrolidinoinden (2d)*: Analog aus 9.25 g (50 mmol) **1** und 8.8 g (50 mmol) *p*-Chlorbenzoylchlorid; man erhält 13.0 g (81%) zinnberrote Kristalle vom Schmp. 201–204°C (aus Äthanol).

$C_{20}H_{18}ClNO$  (323.8) Ber. C 74.18 H 5.60 N 4.32 Gef. C 74.54 H 5.31 N 4.52

*3-(p-Toluoyl)-2-pyrrolidinoinden (2e)*: Analog aus 9.25 g (50 mmol) **1** und 7.8 g (50 mmol) *p*-Toluoylchlorid; man erhält nach 5stdg. Rühren bei Raumtemp. 10.6 g (70%) orange-farbene Kristalle vom Schmp. 199–200.5°C (aus Äthanol).

$C_{21}H_{21}NO$  (303.4) Ber. C 83.13 H 6.97 N 4.61 Gef. C 82.90 H 6.72 N 4.59

*1-(p-Nitrobenzoyl)-2-indanon (3b)*: 10.0 g (30 mmol) **2b** werden in 120 ml Chloroform mit 40 ml 18proz. Salzsäure 1 h unter Rühren rückfließend erhitzt. Der Rückstand der organischen Phase liefert 5.6 g (67%) gelbbraune Kristallplättchen vom Schmp. 168.5–169.5°C (aus Äther).

$C_{16}H_{11}NO_4$  (281.3) Ber. C 68.32 H 3.94 N 4.97 Gef. C 68.34 H 4.02 N 5.17

*1-(p-Methoxybenzoyl)-2-indanon (3c)*: 9.6 g (30 mmol) **2c** werden analog **2b** mit 60 ml 25proz. Ameisensäure/120 ml Chloroform 2.5 h hydrolysiert. 7.6 g (95%) zitronengelbe Nadeln vom Schmp. 115–116°C (aus Äther).

$C_{17}H_{14}O_3$  (266.3) Ber. C 76.68 H 5.30 Gef. C 76.59 H 5.11

*1-(p-Chlorbenzoyl)-2-indanon (3d)*: 9.8 g (30 mmol) **2d** werden analog **2c** 9 h hydrolysiert. 7.6 g (94%) gelbgrüne Rhomben vom Schmp. 132–133°C (aus Äther).

$C_{16}H_{11}ClO_2$  (270.7) Ber. C 70.98 H 4.09 Gef. C 71.33 H 4.39

*1-(p-Toluoyl)-2-indanon (3e)*: 9.1 g (30 mmol) **2e** werden analog **2c** 2.5 h hydrolysiert. 6.95 g (93%) grünelbe Nadeln vom Schmp. 104.5–105.5°C (aus Äther).

$C_{17}H_{14}O_2$  (250.3) Ber. C 81.57 H 5.63 Gef. C 81.84 H 5.38

*Kohlensäure-(3-benzoyl-2-indenylester)-methylester (4A)*: Zu einer Lösung von 2.36 g (10 mmol) **3a** und 1.0 g (10 mmol) Triäthylamin in 30 ml wasserfreiem Äther werden bei Raumtemp. unter Rühren 0.96 g (10 mmol) Chlorameisensäure-methylester in 5 ml Äther getropft. Nach einer weiteren halben h saugt man den farblosen Kristallbrei ab, rührt ihn in eiskaltes Wasser ein und filtriert erneut. 2.2 g (75%) beigefarbene Kristalle vom Schmp. 100–101°C (aus Äther).

IR (KBr): 1775 (C=O, Ester), 1654 (C=O, Keton), 1605  $cm^{-1}$  (C=C). — IR (CHCl<sub>3</sub>): zusätzlich 1732  $cm^{-1}$  (C=O, Keton, C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.57 ppm (s, CH<sub>2</sub>, C), 3.71 (s, CH<sub>3</sub>, A), 3.93 (s, CH<sub>3</sub>, C, und CH<sub>2</sub>, A), 7–8 (m, 9 arom. H).

$C_{18}H_{14}O_4$  (294.3) Ber. C 73.46 H 4.79 Gef. C 73.26 H 4.68

*p-Toluoylsäure-(3-benzoyl-2-indenylester) (5A)*: 2.36 g (10 mmol) **3a** und 1.55 g (10 mmol) *p*-Toluoylchlorid werden wie bei **4A** in 30 ml THF umgesetzt. Nach dem Filtrieren dampft man ein und kristallisiert den Rückstand aus Äther um. 2.2 g (62%) gelbgrüne Nadeln vom Schmp. 104–105.5°C.

IR (KBr): 1742 (C=O, Ester), 1640 (C=O, Keton), 1610  $cm^{-1}$  (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.34 ppm (s, CH<sub>3</sub>, A), 2.43 (s, CH<sub>3</sub>, C), 3.53 (s, CH<sub>2</sub>, C), 4.15 (s, CH<sub>2</sub>, A), 7–8 (m, 13 arom. H).

$C_{24}H_{18}O_3$  (354.4) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.32 H 4.81

*Essigsäure-(3-benzoyl-2-indenylester) (6A)*: Aus 2.36 g (10 mmol) **3a** und 0.78 g (10 mmol) Acetylchlorid wie bei **5A**. 2.2 g (79%) gelbbraune Quader vom Schmp. 111–112.5°C (aus Äther).

IR (KBr): 1780 (C=O, Ester), 1668 (C=O, Keton), 1612  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — IR ( $\text{CHCl}_3$ ): zusätzlich 1730  $\text{cm}^{-1}$  (C=O, Keton, C).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.58 H 4.81

*Essigsäure-(3-p-nitrobenzoyl-2-indenylester)* (7A): Aus 2.81 g (10 mmol) **3b** wie bei **6A**. Nimmt man den öligen Rückstand der Tetrahydrofuranlösung in Äthanol auf, fällt **7A** als gelbgrünes Pulver aus. 2.73 g (85%) vom Schmp. 123–125°C<sup>12)</sup>.

IR (KBr): 1780 (C=O, Ester), 1650 (C=O, Keton), 1607 (C=C), 1520, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).

*Z-1-( $\alpha$ -Acetoxy-p-nitrobenzyliden)-2-indanon* (7C): Beim Umkristallisieren von **7A** aus Äther erhält man quantitativ **7C**. Gelbbraune Kristalle vom Schmp. 125–126.5°C.

IR (KBr): 1780 (C=O, Ester), 1725 (C=O, Keton), 1620 (C=C), 1520, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.88 ppm (s,  $\text{CH}_3$ , A), 2.36 (s,  $\text{CH}_3$ , C), 3.58 (s,  $\text{CH}_2$ , C), 3.92 (s,  $\text{CH}_2$ , A), 6.8–8.4 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5$  (323.3) Ber. C 66.87 H 4.05 N 4.33

**7A**: Gef. C 66.70 H 4.19 N 4.16

**7C**: Gef. C 67.15 H 4.27 N 4.46

*Essigsäure-(3-p-methoxybenzoyl-2-indenylester)* (8A): Aus 2.66 g (10 mmol) **3c** wie bei **6A**. 2.3 g (75%) gelbe Kristalle vom Schmp. 79–81°C (aus Äther).

IR (KBr): 1780 (C=O, Ester), 1665 (C=O, Keton), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.93 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ , A), 2.34 (s,  $\text{CH}_3\text{C}-\text{O}$ , C), 3.52 (s,  $\text{CH}_2$ , C), 3.84 (s,  $\text{CH}_2$ , A und  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.8–8 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (308.3) Ber. C 74.01 H 5.23 Gef. C 73.96 H 5.24

*Essigsäure-(3-p-chlorbenzoyl-2-indenylester)* (9A): Aus 2.70 g (10 mmol) **3d** wie bei **6A**. 1.6 g (50%) gelbbraune Kristalle vom Schmp. 85–86°C (aus Äther).

IR (KBr): 1778 (C=O, Ester), 1667 (C=O, Keton), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.87 ppm (s,  $\text{CH}_3$ , A), 2.32 (s,  $\text{CH}_3$ , C), 3.51 (s,  $\text{CH}_2$ , C), 3.85 (s,  $\text{CH}_2$ , A), 7–8 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ClO}_3$  (312.8) Ber. C 69.12 H 4.18 Gef. C 69.48 H 3.90

*Essigsäure-[3-(p-toluoyl)-2-indenylester]* (10A): Aus 2.50 g (10 mmol) **3e** wie bei **6A**. 2.0 g (69%) gelbe Kristalle vom Schmp. 94.5–96.5°C (aus Äther).

IR (KBr): 1780 (C=O, Ester), 1667 (C=O, Keton), 1610  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). — <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.87 ppm (s,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ , A), 2.33 (s,  $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ , C), 2.39 (s,  $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$ ), 3.5 (s,  $\text{CH}_2$ , C), 3.84 (s,  $\text{CH}_2$ , A), 7–8 (m, 8 arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 78.25 H 5.47

*Benzoesäure-(3-benzoyl-2-indenylester)* (11A): Aus 2.36 g (10 mmol) **3a** und 1.40 g (10 mmol) Benzoylchlorid wie bei **5A**. 2.75 g (81%) hellgrüne feine Nadeln vom Schmp. 135.5–136°C (aus Äther).

IR (KBr): 1760, 1750 (C=O, Ester), 1635 (C=O, Keton), 1603  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

$\text{C}_{23}\text{H}_{16}\text{O}_3$  (340.4) Ber. C 81.16 H 4.74 Gef. C 81.32 H 4.32

<sup>12)</sup> Aus **7A** entsteht vermutlich beim Aufheizen **7C**.