

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

## Kinetische Daten der Acylgruppenwanderung von 2-Benzoyl-3-indenyl-acetat und 3-Benzoyl-2-indenyl-acetat

Eberhard Wachsen und Klaus Hartke\*

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

Eingegangen am 4. September 1974

Die durch Esterkondensation aus 1-Indanon erhaltenen 2-Acyl-1-indanone **6** und **8** werden mit Acetylchlorid in die zugehörigen Enolester **7** und **9** übergeführt. Die *Z*-Isomeren, (*Z*)-2-(1-Acetoxyäthyliden)-1-indanon (**7B**) und (*Z*)-2-(1-Acetoxybenzyliden)-1-indanon (**9aB**) sowie **9bB** und **9cB** liegen in Lösung durch schnelle Acetylgruppenwanderung im Gleichgewicht mit den 2-Acyl-3-indenyl-acetaten **7C** und **9C** vor: **7B**  $\rightleftharpoons$  **7C** bzw. **9B**  $\rightleftharpoons$  **9C**. Die Isomerisierung der semicyclischen C=C-Doppelbindung **7B**  $\rightleftharpoons$  **7A** bzw. **9B**  $\rightleftharpoons$  **9A** wird photochemisch erreicht. Durch eine NMR-Linienformanalyse wurden die kinetischen Daten der Acetylgruppenwanderung am Beispiel der beiden isomeren Enolester 2-Benzoyl-3-indenyl-acetat (**9aC**) und 3-Benzoyl-2-indenyl-acetat (**10C**) ermittelt.

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

Kinetic Parameters of Acyl Group Migration in 2-Benzoyl-3-indenyl Acetate and 3-Benzoyl-2-indenyl Acetate

2-Acyl-1-indanones **6** and **8**, obtained by ester condensation from 1-indanone, react with acetyl chloride to form the corresponding enolesters **7** and **9**. In solution the *Z*-isomers, (*Z*)-2-(1-acetoxyethylidene)-1-indanone (**7B**) and (*Z*)-2-(1-acetoxybenzylidene)-1-indanone (**9aB**) as well as **9bB** and **9cB** show a rapid equilibrium by acetyl group migration with the 2-acyl-3-indenyl acetates **7C** and **9C**: **7B**  $\rightleftharpoons$  **7C**, **9B**  $\rightleftharpoons$  **9C**. The isomerisation of the semicyclic C=C double bond **7B**  $\rightleftharpoons$  **7A** or **9B**  $\rightleftharpoons$  **9A** is catalysed photochemically. The kinetic parameters of the acetyl group migration have been determined by n. m. r. line-shape analysis for the isomeric enol esters 2-benzoyl-3-indenyl acetate (**9aC**) and 3-benzoyl-2-indenyl acetate (**10C**).

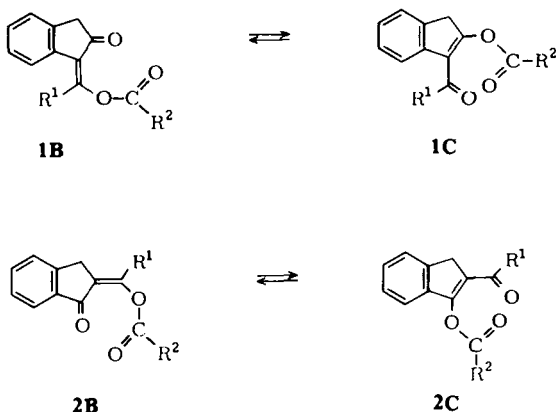
Für die Enolester **1** der 1-Acyl-2-indanone wiesen wir eine schnelle reversible Acylgruppenwanderung **1B**  $\rightleftharpoons$  **1C** im Sinne einer intramolekularen 1,5-sigmatropen Umlagerung nach<sup>1, 2)</sup>. Auch die nachfolgend beschriebenen isomeren 2-Acyl-3-indenyl-ester **2** zeigen eine vergleichbare Wanderung der Estergruppe: **2B**  $\rightleftharpoons$  **2C**. Die kinetischen Daten beider Reaktionen haben wir am Beispiel der isomeren Benzoylindenyl-acetate **9** und **10** mit Hilfe der NMR-Linienform-Analyse<sup>3)</sup> ermittelt.

<sup>1)</sup> IV. Mitteilung: E. Wachsen und K. Hartke, Chem. Ber. 108, 138 (1975).

<sup>2)</sup> K. Hartke, D. Krampitz und W. Uhde, Chem. Ber. 108, 128 (1975).

<sup>3)</sup> An Stelle der im angelsächsischen Sprachgebrauch üblichen Bezeichnung „Line-shape analysis“ benutzen wir hier in Anlehnung an andere Autoren<sup>4)</sup> deren wörtliche deutsche Übersetzung.

<sup>4)</sup> H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 9, 219 (1970). H.-O. Kalinowski, H. Kessler und A. Walter, Tetrahedron 30, 1137 (1974).



### A. Enolester der 2-Acyl-1-indanone

Als Diketone dieser Reihe wählten wir die 2-Acyl-1-indanone **6** und **8** mit einem aliphatischen bzw. aromatischen Acylrest. Die Synthese der beiden noch nicht beschriebenen Verbindungen **8b** und **c** erfolgte in Anlehnung an Literaturverfahren<sup>5,6)</sup> durch Kondensation von 1-Indanon mit den entsprechend substituierten Benzoesäurephenylestern.

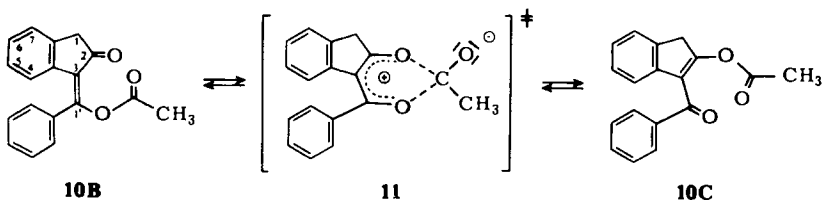
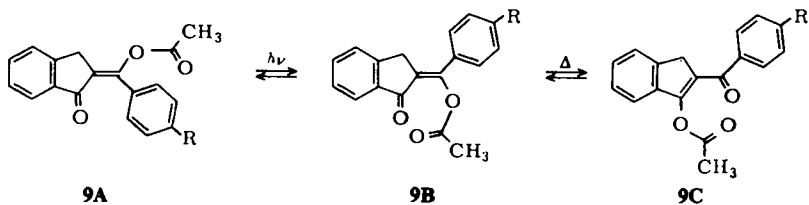
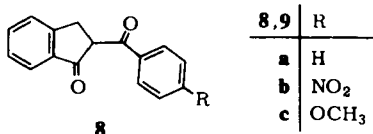
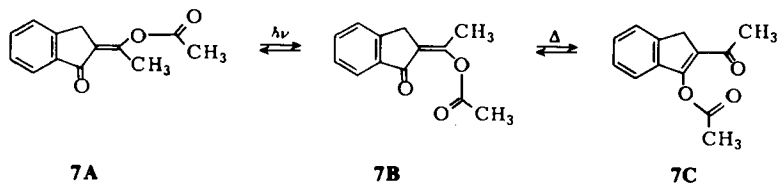
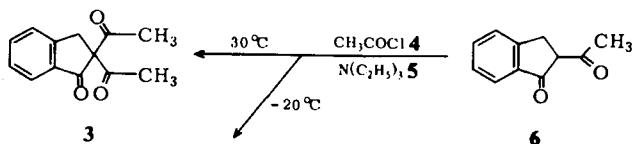
Durch seine günstige Signallage im NMR-Spektrum eignet sich auch hier der Acetylrest besonders gut zur Untersuchung der Acylgruppenwanderung in Enolestern von **6** und **8**. Die zugehörigen Enolacetate **7** und **9a-c** erhält man durch direkte Veresterung des Diketons mit Acetylchlorid in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triäthylamin. Dabei muß zur Gewinnung von **7** aus **6** die Reaktionstemperatur auf  $-20^{\circ}\text{C}$  herabgesetzt werden, da bei Raumtemperatur vorwiegend das thermodynamisch stabilere C-Acylierungsprodukt **3** entsteht.

Nach spektroskopischer Aussage fällt **7** dabei nur *E*-konfiguriert als **7A** an mit IR-Banden bei 1755 (C=O-Enolester), 1715 (C—O im Fünfring,  $\alpha,\beta$ -,  $\alpha',\beta'$ -ungesättigt) und  $1655\text{ cm}^{-1}$  (C=C semicyclisch) sowie einem temperaturunabhängigen NMR-Spektrum. Letzteres zeigt neben den Aromatenprotonen ein Singulett ( $\text{CH}_3\text{CO}$ ) und ein Triplett ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{C}$ ) mit  $J = 1.5\text{ Hz}$  (*trans*-Homoallylkopplung), die sich in dem unscharfen Methylenprotonensignal nach Sättigung der Aromatenprotonen mit einer zusätzlichen Sendefrequenz wiederfindet (vgl. Tab. 1).

Durch Bestrahlen einer Lösung von **7A** mit einer Quecksilberhochdrucklampe erreicht man eine photochemische *E* → *Z*-Isomerisierung zu **7B**. Das NMR-Spektrum der bestrahlten Lösung weist neben den Signalen der Ausgangsverbindung eine neue Linie für die C-1-Methylenprotonen sowie zwei breite, sehr flache Banden im Bereich der Methylgruppen auf. Diese ergeben beim Abkühlen der Lösung auf  $-5^{\circ}\text{C}$  vier scharfe, getrennte Signale: zwei kleinere Singuletts gleicher Bandenfläche sowie ein Singulett und ein Triplett von ebenfalls gleicher Intensität. Da nur bei **7B** eine Kopp-

<sup>5)</sup> J. T. Adams und C. R. Hauser, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1220 (1944); C. R. Hauser, B. I. Ringler, F. W. Swamer und D. F. Thompson, eberda **69**, 2649 (1947).

<sup>6)</sup> H. Burton und D. A. Munday, J. Chem. Soc. **1957**, 1718; D. Nasipuri und K. K. Biswas, J. Indian Chem. Soc. **44**, 620 (1967).



lung zu erwarten ist — nämlich die im Verhältnis zu **7A** kleinere *cis*-Homoallylkopplung —, ordnen wir das Triplett und das gleich intensive Singulett diesem Isomeren zu, während die beiden kleineren Singulett den Methylgruppen der Verbindung **7C** zugehören (vgl. Tab. 1). Setzt man der  $\text{CDCl}_3$ -Lösung etwa 20% Benzol zu, so werden durch den Anisotropieeffekt dieses Lösungsmittels ebenfalls die Signale für die Methylenprotonen in den drei Isomeren ausreichend voneinander getrennt. Nach Spinentkopplung der Aromatenprotonen läßt sich die entsprechende Quadruplettaufspaltung der *trans*- bzw. *cis*-Homoallylkopplung in **7A** und **7B** auch für diese Protonen beobachten.

Tab. 1. IR-Daten, NMR-Daten und Gleichgewichtskonstanten der Ester 7 und 9

		IR-Daten (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]		NMR-Daten (CDCl <sub>3</sub> , gegen TMS) δ [ppm]						
	COR	C=O Enol- ester	C=O Keton	C=C	CH <sub>3</sub> C=C	CH <sub>3</sub> CO	CH <sub>2</sub>	aromat. H	K = C/B <sup>a)</sup>	
7	A	CH <sub>3</sub>	1755	1715	1655	2.55 (t) J = 1.5 Hz	2.25 (s)	3.55 (q) <sup>b)</sup> J = 1.5 Hz	7.2–7.9	—
	B	CH <sub>3</sub>	—	—	—	2.09 (t) <sup>a)</sup> J = 1.0 Hz	2.35 (s) <sup>a)</sup>	3.65 (s) <sup>b)</sup>	7.2–7.8	0.625
	C	CH <sub>3</sub>	1767	1660	1615	2.45 (s) <sup>a)</sup>	2.41 (s) <sup>a)</sup>	3.65 (s) <sup>b)</sup>	7.2–7.8	0.625
9a	A	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1765	1700	1635	—	2.18 (s)	3.74 (s)	7.2–7.9	—
	B	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—	—	—	2.41 (s)	3.85 (s)	7.2–8.0	0.285
	C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1765	1695	1612	—	1.80	3.85 (s)	7.2–8.0	0.285
9b	B	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(p)	—	—	—	—	2.45 (s)	3.95 (s)	7.2–8.5	0.235
	C	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> NO <sub>2</sub> -(p)	1767	1695	1612	—	1.89 (s)	3.90 (s)	7.2–8.5	0.235
9c	B	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(p)	—	—	—	3.79 (s) für CH <sub>3</sub> O	2.43 (s)	3.88 (s)	6.8–8.0	0.365
	C	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub> -(p)	1755	1690	1605	—	1.92 (s)	3.88 (s)	6.8–8.0	0.365

a) Bei -5°C in CDCl<sub>3</sub>. Bei der normalen Meßtemperatur des NMR-Gerätes (≈40°C) sind die Signale der CH<sub>3</sub>-Protonen in 9a und 7 durch schnelle Acetylgruppenwanderung bereits stark verbreitert bzw. bereits koalesziert und erlauben keine korrekte Bestimmung.

b) Sehr unscharf durch unaufgelöste Long-range-Kopplungen mit den Aromatenprotonen.

Die Gleichgewichtskonstante des thermischen Gleichgewichtes  $7B \rightleftharpoons 7C$  beträgt bei  $-5^{\circ}C$   $K = C/B = 0.625$ . Die Koaleszenztemperatur der zugehörigen NMR-Signale konnte nicht bestimmt werden, da sie zu nahe beieinander liegen und sich gegenseitig beim Erkennen des Koaleszenzpunktes überdecken.

Die Isomerisierung  $7A \rightarrow 7B$  tritt in geringem Ausmaß auch bei längerem Stehenlassen (z. B. 24 h) einer Lösung von  $7A$  ein, vermutlich katalysiert durch Säurespuren aus dem Deuteriochloroform. Im photochemischen Gleichgewicht liegen  $7A$  und das Gemisch von  $7B$  und  $7C$  zu etwa gleichen Teilen vor. Aus der bestrahlten Lösung ließ sich ein kristallines Isomeres isolieren, das auf Grund seines IR-Spektrums (vgl. Tab. 1) als das in Lösung thermodynamisch instabilere  $7C$  identifiziert wurde. Nach Lösen von  $7C$  beobachtet man NMR-spektroskopisch nur das Gleichgewicht der Acylgruppenwanderung  $7C \rightleftharpoons 7B$ , erst beim Bestrahlen entsteht auch  $7A$ . Der prozentuale Anteil der drei Isomeren entspricht dann dem Gleichgewichtsgemisch, das sich ausgehend von  $7A$  bildet.

Bei der Acetylierung von  $8a$  fällt in kristalliner Form ausschließlich  $9aC$  an, dessen Struktur sich auf das Feststoff-IR-Spektrum, speziell auf die Schwingung der C=C-Doppelbindung im 5-Ring bei  $1612\text{ cm}^{-1}$ , stützt (vgl. Tab. 1). Für die ebenfalls denkbaren Isomeren  $9aA$  oder  $9aB$  wäre eine entsprechende Bande um  $1630\text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Das NMR-Spektrum zeigt neben den Signalen für die Aromaten- und die C-1-Methylenprotonen zwei bei Raumtemperatur verbreiterte Banden für die Acetylgruppen der beiden im Gleichgewicht stehenden Isomeren  $9aB$  und  $9aC$  mit dem Integralverhältnis 1:0.37. Die individuelle Zuordnung dieser Signale zu den beiden Isomeren bereitete anfänglich Schwierigkeiten. Ein Vergleich des Lösungs- mit dem Feststoff-IR-Spektrum liefert im Gegensatz zu den isomeren 3-Benzoyl-2-indenylacetaten  $10^{11)}$  keine Unterscheidungskriterien, da im vorliegenden Fall die entsprechenden Banden fast zusammenfallen, so daß eine Aussage über ihre relative Größe nicht möglich ist. Auch die zusätzlichen IR-, NMR- und UV-Daten des *E*-konfigurierten Esters  $9aA$ , den man durch Bestrahlen einer Lösung von  $9aC$  in 90proz. Ausbeute erhält, erlauben keine sichere Aussage (vgl. Tab. 1). Der Versuch, den Ester  $9aC$  bei tiefer Temperatur direkt im NMR-Probenröhrchen zu lösen, um NMR-spektroskopisch die Äquilibration verfolgen zu können, scheiterte an der zu geringen Löslichkeit des Esters bzw. an seiner zu hohen Isomerisierungsgeschwindigkeit.

Erst mit Hilfe der Ester  $9b$  und  $c$ , deren starke Elektronenacceptor- bzw. -donorgruppe eine qualitativ voraussagbare Gleichgewichtsverschiebung bewirken<sup>1)</sup>, kann ein eindeutiger Beweis geführt werden. Erwartungsgemäß vergrößert die Methoxygruppe in  $9c$  die Gleichgewichtskonstante  $K = C/B$  gegenüber  $9a$ , während sie in  $9b$  durch die Nitrogruppe erniedrigt wird. Allerdings ist der Substituenteneinfluß wesentlich kleiner als bei den isomeren *p*-substituierten 3-Benzoyl-2-indenylacetaten<sup>1)</sup>. Ähnlich wie bei  $7$  ist somit auch bei den Enolestern  $9$  das Isomere **B** mit semicyclischer Doppelbindung gegenüber **C** in Lösung thermodynamisch begünstigt.

Dieses Ergebnis entspricht auch einem Postulat von *Brown*<sup>7)</sup>, das für eine semicyclische Doppelbindung am Fünf-Ring eine günstigere Energielage als für die entsprechende endocyclische Doppelbindung angibt<sup>7)</sup>. Für die Enolisierungsrichtung

<sup>7)</sup> H. C. Brown, J. H. Brewster und H. Shechter, J. Amer. Chem. Soc. 76, 467 (1954).

in den Enolen semicyclischer  $\beta$ -Ketoaldehyde<sup>8)</sup> und  $\beta$ -Diketone<sup>9)</sup> konnte diese Aussage bereits durch Kernresonanzuntersuchungen bestätigt werden. Die diesem Befund widersprechende Gleichgewichtslage in den isomeren 3-Acyl-2-indenylestern **1**.<sup>2)</sup> läßt sich vermutlich auf die sterische Hinderung zwischen dem Alkyliidenrest und dem aromatischen 4-Proton zurückführen (vgl. **10B**).

## B. Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Acylgruppenwanderung

Für die Bestimmung der kinetischen Daten schneller intramolekularer Reaktionen mit Freien Aktivierungsenthalpien von 8 bis 25 kcal/mol hat sich die Linienformanalyse temperaturabhängiger, hochaufgelöster NMR-Spektren als geeignete Methode erwiesen. Die mathematischen Zusammenhänge für eine klassische Behandlung dieses Problems wurden von Gutowsky und Mitarbb.<sup>10)</sup> abgeleitet und in der Folgezeit in verschiedenen Arbeitskreisen erweitert und auch quantenmechanisch abgehandelt<sup>11)</sup>. Da in unserem Fall einfache, nicht miteinander koppelnde Singulets vorliegen, kann zur Bestimmung der Lebensdauer  $\tau$  der beiden Isomeren, also der reziproken Geschwindigkeitskonstanten  $k$ , die klassische Berechnung mit den Gleichungen von Gutowsky angewendet werden.

Wir haben die Linienformanalyse für die beiden isomeren Benzoylindenyl-acetate **9a** und **10**<sup>12)</sup> durchgeführt, die sich durch eine besonders günstige Signallage des wandernden Acetylrestes auszeichnen. Außerdem erschien es uns reizvoll, später die kinetischen Daten und Aktivierungsparameter dieser beiden Abkömmlinge des 1- und 2-Indanons vergleichen zu können.

Für die Rechnungen verwendeten wir das Programm CLATUX<sup>11)</sup>, dessen Plotterroutine für die Marburger Rechenanlage umgeschrieben wurde. Das Programm benötigt als Eingabedaten neben den Plotterparametern für Höhe, Breite und Lage des jeweiligen Spektrenausschnittes folgende Größen:

- Die Gleichgewichtskonstante  $K$  bzw. Molenbrüche der beiden Isomeren **B** und **C**
- Die theoretischen chemischen Verschiebungen  $\nu_B$  und  $\nu_C$  der in **B** und **C** ausgetauschten Acetyl-Protonen
- Die Eigenbreite  $b_E$  der gewählten Signale bzw. die ihr umgekehrt proportionale scheinbare transversale Relaxationszeit  $T_2'$ .

<sup>8)</sup> E. W. Garbisch jr., J. Amer. Chem. Soc. **85**, 1696 (1963); J. Terpinski und T. Koźluk, Roczn. Chem. **48**, 29 (1974).

<sup>9)</sup> M. Gorodetzky, Z. Luz und Y. Mazur, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 1183 (1967).

<sup>10)</sup> H. S. Gutowsky, D. W. McCall und C. P. Slichter, J. Chem. Phys. **21**, 279 (1953); H. S. Gutowsky und A. Seika, ebenda **21**, 1688 (1953); H. S. Gutowsky und C. H. Holm, ebenda **25**, 1228 (1956).

<sup>11)</sup> Übersicht: G. Binsch, The Study of Intramolecular Rate Processes by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance in Topics in Stereochemistry, Bd. 3, S. 97 ff., Interscience Publishers, London—New York—Sydney—Toronto 1968. Für Näherungsverfahren und deren Problematik vgl. A. Allerhand, H. S. Gutowsky, J. Jonas und R. A. Meinzer, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 3185 (1966).

<sup>12)</sup> Synthese und Eigenschaften von **10** haben wir kürzlich beschrieben<sup>1)</sup>. Man beachte jedoch, daß die dort angegebene Gleichgewichtskonstante dem Verhältnis **B/C** entspricht, während wir hier für den Vergleich mit **9a** den reziproken Wert **C/B** als Gleichgewichtskonstante einsetzen müssen.

Diese Daten können nur im Temperaturbereich mit sehr kleiner Austauschgeschwindigkeit bestimmt werden, also bei geringer Temperaturabhängigkeit der Linienform des NMR-Spektrums. Da die Größen selbst temperaturabhängig sind, müssen aus den bei verschiedenen Temperaturen bestimmten Meßwerten die für den mittleren Temperaturbereich benötigten Daten durch Extrapolation ermittelt werden.

Die Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten  $K$  und der Temperatur ergibt mit Hilfe der *van't Hoff*schen Gleichung zugleich die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  und die Reaktionsentropie  $\Delta S$ , die in Tab. 2 aufgeführt sind.

Die chemische Verschiebung der Acetylgruppen  $\nu_A$  und  $\nu_B$  und damit der Signalabstand  $\Delta\nu$  zeigt bei den Estern eine ausgeprägte, von den Austauschvorgängen unbeeinflusste Temperaturabhängigkeit. Bei **9a** wandert  $\nu_B$  bei Temperaturerhöhung zu höherem Feld, während  $\nu_C$  in geringerem Maße zu tieferem Feld verschoben wird. In **10** werden beide Signale mit wachsender Temperatur zu höherem Feld verschoben,

Tab. 2. Kinetische Daten und Aktivierungsparameter der Ester **9a** und **10**

Verbindung	<b>9a</b>	<b>10</b>
$\Delta H$ [cal·mol <sup>-1</sup> ]	1430 ± 110	435 ± 80
$\Delta S$ [cal·mol <sup>-1</sup> ·Grad <sup>-1</sup> ]	2.8 ± 0.4	4.1 ± 0.3 <sup>a)</sup> 3.7 ± 0.3 <sup>b)</sup>
$\Delta\nu$ [Hz]	58.3 - 0.068 · T	45.6 - 0.049 · T
$\Delta H^*$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	12.5 ± 0.9	14.36 ± 0.44
$\Delta S^*$ [cal·mol <sup>-1</sup> ·Grad <sup>-1</sup> ]	-13.8 ± 2.7	-10.5 ± 1.2
$\Delta G^*_{298K}$ [kcal·mol <sup>-1</sup> ]	16.7 ± 0.2 <sup>c)</sup>	17.6 ± 0.6 <sup>d)</sup>

a) In Chloroform }  
 b) In Bromoform } nähere Erläuterung im experimentellen Teil.  
 c) Experimentell bestimmt.  
 d) Durch Extrapolation errechnet.

jedoch  $\nu_C$  stärker als  $\nu_B$ . Wir bestimmten für beide Ester eine direkte lineare Beziehung zwischen  $\Delta\nu$  und der Temperatur (vgl. Tab. 2). Die Eigenbreite  $b_E$  und deren Temperaturabhängigkeit ermittelten wir über die Gleichungen III, 2 und III, 3 von *Mecke* und Mitarbb.<sup>13)</sup> Diese Werte waren für die beiden Isomeren **B** und **C** identisch.

Mit diesen Parametern ließen wir für beide Ester bei verschiedenen Temperaturen unter Variation der Geschwindigkeitskonstanten die theoretischen Spektren ausdrucken. Aus den optimal angepaßten Konstanten ermittelten wir jeweils die in Tab. 2 aufgeführte Aktivierungsenthalpie  $\Delta H^*$  und die Aktivierungsentropie  $\Delta S^*$  über die Steigung bzw. den Ordinatenabschnitt der Geraden  $\ln(k/T) = f(1/T)$ , die man durch Umformen der *Eyring*-Gleichung erhält. Dieser Weg erscheint uns konsequenter als die häufiger vorgenommene Berechnung über die *Arrhenius*-Gleichung, da hier nicht eine sehr willkürliche Temperaturabhängigkeit für  $\Delta H^*$  und  $\Delta S^*$  eingeführt wird<sup>11)</sup>.

Für einen Vergleich mit anderen Arbeiten haben wir zusätzlich die Freie Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^*$  bei 25°C aufgeführt. Der in vielen Arbeiten angegebene  $\Delta G^*$ -Wert bei

<sup>13)</sup> H. G. Schmid, H. Friebolin, S. Kabuß und R. Mecke, Spectrochim. Acta 22, 623 (1966).

der Koaleszenztemperatur ist weniger für einen Vergleich verschiedener Verbindungen geeignet, da die Koaleszenztemperatur entscheidend von dem meist sehr unterschiedlichen Signalabstand  $\Delta\nu$  abhängt.

Die von uns gefundenen  $\Delta G^*$ -Werte liegen in der gleichen Größenordnung, wie die kürzlich von verschiedenen Arbeitskreisen publizierten Freien Aktivierungsenthalpien für die Acylgruppenwanderung in Acetylaceton-enolacetaten<sup>14,15</sup>). Dabei ist in unseren Estern  $\Delta G^*$  um ca. 2–3 kcal/mol höher, da die Bindungswinkel am C-2 ( $\angle \text{O}-\text{C}^2-\text{C}^3$ ) und C-3 ( $\angle \text{O}-\text{C}^3-\text{C}^2$ ) durch die Geometrie des Fünfringes größer als  $120^\circ$  sind. Aus diesem Grund müssen die zu lösende und die neu zu knüpfende C–O-Bindung im Übergangszustand **11** weiter gelockert sein als in den Acetylaceton-enolestern.

Weiterhin fällt auf, daß  $\Delta G^*$  für **10** größer ist als für **9a**. Dieser Unterschied kommt in der Rückreaktion  $\text{C} \rightarrow \text{B}$  noch deutlicher zum Ausdruck. Da die freie Reaktionsenthalpie der Reaktion  $\text{B} \rightarrow \text{C}$  für **9a** +600 cal/mol und für **10** –800 cal/mol beträgt, ergibt sich für  $\Delta\Delta G_{\text{C} \rightarrow \text{B}}^*$  dann ein Wert von 2.3 kcal/mol. Die Ursache dürfte wieder in der sterischen Hinderung zwischen dem Phenylring und dem 4-Proton zu suchen sein, das eine für die Wanderung erforderliche planare Einstellung des Diketonsystems erschwert. Diese Einstellung ist bei **10** nur unter Verlust konjugativer Wechselwirkung des Phenylringes am C-1' mit dem Diketonsystem möglich, während bei **9a** nach Aussage von Kalottenmodellen keine vergleichbare Hinderung auftreten sollte. Daher kann hier eine Umlagerung bei gleicher Temperatur häufiger erfolgen. Für diese Überlegungen sprechen auch die sehr kleinen  $\Delta G^*$ -Werte von 8–11 kcal/mol für die Acetylgruppenwanderung in 3,7-substituierten Tropolonacetaten<sup>16,17</sup>), da hier die für den Übergangszustand optimale planare Anordnung bereits im Molekül fixiert ist.

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

## Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Zur photochemischen  $E \rightarrow Z$ -Isomerisierung diente eine Quecksilberhochdrucklampe TQ 150 der Fa. Hanau. Die Lösungen wurden direkt im NMR-Probenröhrchen bestrahlt, das vor der Lampe rotierte. — IR-Spektren: KBr-Preßlinge, Gerät PE 257 der Fa. Perkin Elmer; NMR-Spektren: Geräte T 60 und A-60 A der Fa. Varian Associates, Temperaturregelung mit dem Zusatzgerät V 6040 zum A-60 A, Lösungsmittel für den Bereich von  $-60$  bis  $+60^\circ\text{C}$  Deuteriochloroform, für Temperaturen von  $60$  bis  $150^\circ\text{C}$  Bromoform, das wir jeweils frisch unter Stickstoffbegasung über eine Säule mit basischem Aluminiumoxid entsprechend der Vorschrift für Chloroform<sup>18</sup>) reinigten. TMS interner Standard,  $\delta = 0.00$  ppm. Die Lösungen waren im Hochtemperaturbereich etwa 2 M, im Tieftemperaturbereich 1 M. Vor den Messungen wurden die gefüllten Probenröhrchen 15 min mit trockenem Stickstoff begast.

<sup>14</sup>) V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, V. V. Kiselev, M. A. Voronov und Z. N. Budarina, Zh. Org. Khim. **9**, 1319 (1973) [C. A. **79**, 91359u (1973)].

<sup>15</sup>) A. Mannschreck und H. Dvorak, Tetrahedron Lett. **1973**, 547.

<sup>16</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.

<sup>17</sup>) V. I. Minkin, L. P. Olekhovich, Yu. A. Zhdanov, Z. N. Budarina und V. P. Melushenko, Tetrahedron Lett. **1974**, 563.

<sup>18</sup>) G. Wohlleben, Angew. Chem. **68**, 752 (1956).



Temperaturen unterhalb Raumtemp. bestimmten wir mit Hilfe einer Methanolkapillare innerhalb der Probe, für Hochtemperaturmessungen verwendeten wir das Äthylenglycolröhrchen der Fa. Varian. Dabei wurde die Temperatur jeweils vor und nach der Registrierung eines Spektrums gemessen. Nach jeder Änderung der Temperatur wurde das Gerät erneut optimal abgeglichen. Die Aufnahme erfolgte bei kleinster Rf-Feldstärke und größtem Filter bei jeweils mehreren Geschwindigkeiten zwischen 0.2 und 1.0 Hz/s, so daß mit Sicherheit die für die Rechnung erforderliche Lorentz-Form aufgezeichnet wurde. Für das Auflösungsvermögen setzten wir die Halbwertsbreite des TMS-Signals ein, die nach stichprobenartigen Vergleichsmessungen identisch mit der von Acetaldehyd war.

Die Gleichgewichtskonstanten wurden durch jeweils zehnmaliges Integrieren der Signale in beiden Aufnahmegerichtungen ermittelt. Die Standardabweichungen der aus den Meßwerten bestimmten Konstanten war stets kleiner als 5%. Während für den Ester **9a** in beiden Lösungsmitteln,  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CHBr}_3$ , auch im überschneidenden Temperaturbereich von 20 bis 60°C übereinstimmende Werte gefunden wurden, erhielten wir bei **10** in  $\text{CHBr}_3$  kleinere Gleichgewichtskonstanten als in  $\text{CDCl}_3$ . Die Auswertung ergibt damit in  $\text{CHBr}_3$  bei gleicher Steigung der Geraden einen kleineren Ordinatenabschnitt, entsprechend einer kleineren Reaktionsentropie (vgl. Tab. 2).

Zur Linienformanalyse wurden für den Ester **9a** 12 Spektren bei verschiedenen Temperaturen, für den Ester **10** insgesamt 11 Spektren berechnet. Im Koaleszenzbereich registrierten wir alle 2 bis 5°, außerhalb davon alle 10° ein Spektrum. Durch Sichtvergleich mit dem experimentellen Spektrum wurde jeweils die optimal passende theoretische Linienform ausgewählt.

Die durch Variation der Eingabedaten bestimmten Fehler der Geschwindigkeitskonstanten sind kleiner als  $\pm 5\%$ . Der absolute Fehler bei der Temperaturmessung wurde nicht ermittelt. Er liegt normalerweise bei der Bestimmung über den Linienabstand von Methanol bzw. Äthylenglycol in der Größenordnung von  $\pm 2^\circ$ <sup>19)</sup>. Der relative Fehler ist wesentlich kleiner.

Die in Tab. 2 wiedergegebenen Zahlenwerte wurden jeweils mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung durch die Meßpunkte nach der Methode der Summe der kleinsten Fehlerquadrate berechnet. Die angegebenen Fehlergrenzen stellen die statistischen Fehler dar.

*2-(p-Nitrobenzoyl)-1-indanon (8b)*: Zur Suspension von 3.9 g (0.1 mol) Natriumamid in 75 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Rühren eine Lösung von 6.6 g (50 mmol) 1-Indanon in 30 ml Äther. 15 min nach beendeter Zugabe wird unter Eiskühlung eine Lösung von 14.2 g (50 mmol) *p*-Nitrobenzoesäure-phenylester in 100 ml Benzol zugetropft und anschließend über Nacht bei Raumtemp. weitergerührt. Die Mischung wird vorsichtig in 500 ml Eiswasser eingerührt und die organische Phase nach kräftigem Schütteln abgetrennt. Die wäßrige Phase wird mit eiskalter 10proz. Salzsäure angesäuert, das ausgefallene Diketon abzentrifugiert und aus Tetrahydrofuran umkristallisiert. 6.0 g (43%) gelbe Kristalle vom Schmp. 218–219.5°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_4$  (281.3) Ber. C 66.87 H 4.05 N 4.33 Gef. C 67.00 H 4.08 N 4.34

*2-(p-Methoxybenzoyl)-1-indanon (8c)*: Aus 3.9 g (0.1 mol) Natriumamid, 6.6 g (50 mmol) 1-Indanon und 11.4 g (50 mmol) *p*-Methoxybenzoesäure-phenylester (gelöst in 30 ml Äther) analog **8b**. Allerdings wird abweichend von **8b** über Nacht unter Rückfluß gekocht und analog **8a**<sup>5)</sup> aufgearbeitet. 4.2 g (32%) gelblicher Kristallfilz aus Äthanol vom Schmp. 111–113°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (266.3) Ber. C 76.67 H 5.29 Gef. C 76.63 H 5.43

<sup>19)</sup> A. L. van Geet, Anal. Chem. **40**, 2227 (1968).

(*E*)-2-(1-Acetoxyäthyliden)-1-indanon (**7A**): Zur Lösung von 0.88 g (5 mmol) 2-Acetyl-1-indanon (**6**) und 0.5 g (5 mmol) Triäthylamin in 15 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran tropft man bei  $-20^{\circ}\text{C}$  unter Rühren eine Lösung von 0.38 g (5 mmol) Acetylchlorid in 3 ml Tetrahydrofuran. Nach 3 h wird ausgefallenes Triäthylamin-hydrochlorid abgesaugt und der Rückstand der Lösung aus Petroläther umkristallisiert. 0.70 g (65%) farblose Kristalle vom Schmp.  $80-82^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 71.97 H 5.55

Essigsäure-(2-acetyl-3-indenylester) (**7C**): Bestrahlt man die Deuteriochloroformlösung von **7A** im NMR-Probenröhrchen bei  $0^{\circ}\text{C}$  1 h lang, zieht das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in Äther auf, so kristallisiert ein Gemisch von **7A** und **7C** aus, aus dem sich **7A** mit Petroläther auswaschen läßt. Farblose Kristalle vom Schmp.  $71-73^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 71.96 H 5.72

2,2-Diacetyl-1-indanon (**3**): Aus 0.88 g (5 mmol) 2-Acetyl-1-indanon (**6**), 0.5 g (5 mmol) Triäthylamin und 0.38 g (5 mmol) Acetylchlorid analog **7A**, jedoch bei  $30-40^{\circ}\text{C}$  Reaktions-temperatur. 0.60 g (55%) bräunliche Kristalle aus Petroläther vom Schmp.  $78-79^{\circ}\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4-8.0$  ppm (m, 4 arom. H), 3.72 (s,  $\text{CH}_2$ ), 2.33 (s,  $\text{CH}_3$ ).  $-\text{IR}$  (KBr): 1725 (5-Ring-C=O),  $1710\text{ cm}^{-1}$  (C=O, Acetyl).

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$  (216.2) Ber. C 72.21 H 5.59 Gef. C 72.64 H 5.65

Essigsäure-(2-benzoyl-3-indenylester) (**9aC**): Aus 2.6 g (10 mmol) **8a**, 1.0 g (10 mmol) Triäthylamin und 0.78 g (10 mmol) Acetylchlorid analog **7A** bei Raumtemp. 1.4 g (51%) fast farblose Kristalle aus Äther vom Schmp.  $105-106^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.62 H 4.83

(*E*)-2-(1-Acetoxybenzyliden)-1-indanon (**9aA**): Der Rückstand einer bei  $0^{\circ}\text{C}$  1 h lang bestrahlten Deuteriochloroformlösung von **9aC** kristallisiert aus Äther in intensiv gelben, quadratischen Plättchen vom Schmp.  $119-120.5^{\circ}\text{C}$ , Ausb. 90%.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.85 H 5.29

Essigsäure-[2-(*p*-nitrobenzoyl)-3-indenylester] (**9bC**): Aus 1.41 g (5 mmol) **8b**, 0.5 g (5 mmol) Triäthylamin in 100 ml Tetrahydrofuran und 0.38 g (5 mmol) Acetylchlorid analog **7A** bei  $50^{\circ}\text{C}$ . 1.2 g (74%) gelbbraune Kristalle aus Äther/Tetrahydrofuran vom Schmp.  $150-152^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{NO}_5$  (323.3) Ber. C 66.87 H 4.05 N 4.33 Gef. C 67.00 H 4.08 N 4.34

Essigsäure-[2-(*p*-methoxybenzoyl)-3-indenylester] (**9cC**): Aus 2.66 g (10 mmol) **8c**, 1.0 g (10 mmol) Triäthylamin und 0.78 g (10 mmol) Acetylchlorid analog **7A** bei Raumtemp. 2.05 g (68%) fast farblose Kristalle vom Schmp.  $103-104.5^{\circ}\text{C}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_4$  (308.3) Ber. C 74.01 H 5.23 Gef. C 73.80 H 5.32

[353/74]