

1,2,3-Tricarbonylverbindungen, XIII¹⁾

Über Reaktionen des Ninhydrins bzw. 1,2,3-Indantrions mit 1,2- und 1,3-bifunktionellen Verbindungen. Ein Beitrag zur Bildung von Spiroverbindungen aus Ninhydrin

Alexander Schönberg^{*)}*, Erich Singer^{*)}*, Brita Eschenhof^{*)} u. Georg-A. Hoyer^{**)}

Technische Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12^{*)}, und

Schering AG, Berlin und Bergkamen,
Müllerstr. 170–178, D-1000 Berlin 65^{**)}

Eingegangen am 16. Dezember 1977

Ninhydrin (**1**) reagiert mit den *N,N'*-disubstituierten Ethylendiaminen **2–6** nach Schema (1) unter Bildung der 1,4-Diazaspiro[4.4]nonane **7–11**. Die Umsetzung mit Piperazin führt zum Bis-halbaminal **14**. Spiro[1,3-dioxolan-2,2'-indan]-1',3'-dion (**16**) und Spiro[1,3-dioxan-2,2'-indan]-1',3'-dion (**17**) entstehen bei der Reaktion von **1** mit 2-Bromethanol bzw. 3-Bromopropanol. Die unkatalysierte Einwirkung von 1,2-Ethandithiol auf **1** oder dehydratisiertem Ninhydrin (1,2,3-Indantrion; **15**) liefert das Bis-halbmercaptopal **18**, während mit **15** unter Bortrifluorid-Katalyse das Bis-ethylenmercaptopal **19** gebildet wird. Die Bildung von Spiroverbindungen aus Ninhydrin (**1**) wird diskutiert.

1,2,3-Tricarbonyl Compounds, XIII¹⁾

Reaction of Ninhydrin and of 1,2,3-Indantrione with Compounds with two Functional Groups. A Contribution to the Formation of Spiro Compounds from Ninhydrin

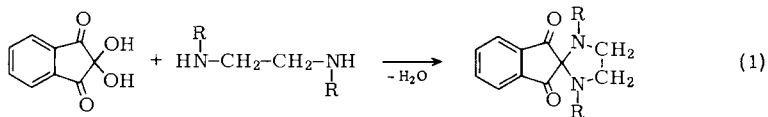
Ninhydrin (**1**) reacts with compounds **2–6** according to scheme (1) to give the 1,4-diazaspiro[4.4]nonanes **7–11**. The reaction of piperazine with **1** furnishes the hemiacetal **14**. The spiro compounds **16** and **17** were obtained by the reaction of **1** with 2-bromoethanol and 3-bromopropanol, respectively. The non-catalysed reaction of 1,2-ethanedithiol with **1** or dehydrated ninhydrin (1,2,3-indantrione; **15**) yields the hemimercaptopal **18**, whereas with **15** in the presence of boron trifluoride as catalyst the mercaptopal **19** is obtained. The formation of spiro compounds from **1** is discussed.

In einer vorläufigen Mitteilung²⁾ berichteten wir über die Umsetzung der *N,N'*-disubstituierten Ethylendiamine **2–6** mit Ninhydrin (**1**). Diese Reaktion verläuft in Methanol bei Raumtemperatur nach Schema (1) und liefert die Reaktionsprodukte **7–11**.

¹⁾ XII. Mitteil.: A. Schönberg, E. Singer, G.-A. Hoyer und D. Rosenberg, Chem. Ber. **110**, 3954 (1977).

²⁾ A. Schönberg, E. Singer, M. Osch und G.-A. Hoyer, Tetrahedron Lett. **1975**, 3217.

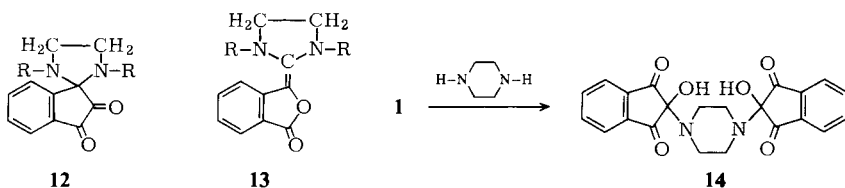
Von den eingesetzten Ethylendiaminen sind **2** und **3** handelsübliche Produkte^{3,4)}. **4** und **5** wurden nach Literaturangaben hergestellt^{5,6)}. Das bisher nicht beschriebene *N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)ethylendiamin (**6**) synthetisierten wir aus *p*-Anisidin und 1,2-Dibromethan nach einem analogen Verfahren^{5,6)}.

**1**

	R		
2 ³⁾	C ₂ H ₅	7	} rote Kristalle
3 ⁴⁾	C ₆ H ₅	8	
4 ⁵⁾	<i>m</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	9	
5 ⁶⁾	<i>p</i> -CH ₃ C ₆ H ₄	10	
6	<i>p</i> -CH ₃ OC ₆ H ₄	11	

Für die Reaktionsprodukte **7** und **8** haben wir eine eingehende Konstitutionsanalyse durchgeführt. Nach der Elementaranalyse und den massenspektrometrischen Molekülpeaks bei $m/e = 258$ bzw. 354 sind **7** und **8** aus einem Molekül **1** und einem Molekül **2** bzw. **3** durch Abspaltung von zwei Molekülen Wasser entstanden. Nach den UV-Spektren besitzen sowohl **7** als auch **8** ein 1,3-Indandion-System^{1,7)}.

Die NMR-Spektren, vor allem die magnetische Äquivalenz der R-Gruppen und das Erscheinen der NCH₂CH₂N-Brücke als scharfes Singulett zeigen, daß die Verbindungen **7** und **8** eine zweizählige Symmetrieachse oder eine Spiegelebene besitzen müssen. Das NMR-Spektrum von **8** in Hexadeuteriobenzol weist für die aromatischen Protonen aus dem Ninhydrin ein typisches symmetrisches AA'BB'-System für vier benachbarte Protonen auf. Diese Befunde sind nur mit den Konstitutionen **7** und **8** in Einklang und schließen andere als die von uns vorgeschlagenen, wie z. B. **12** oder **13**, aus.

**12****13****14**

Die anderen drei roten Reaktionsprodukte **9**, **10** und **11** besitzen analoge spektroskopische Daten wie **7** und **8** und damit auch analoge Konstitutionen.

Im IR-Spektrum von **7** in KBr sind zwei Carbonylbanden bei 1742 und 1710 cm⁻¹ vorhanden, die auch bei der Messung in Chloroform erhalten bleiben, so daß eine zufällige Aufspaltung ausgeschlossen ist. Das Auftreten zweier Banden wird durch Wechsel-

³⁾ Produkt der Firma Aldrich-Europe, Belgien.

⁴⁾ Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt.

⁵⁾ F. E. Francis, J. Chem. Soc. **71**, 426 (1897).

⁶⁾ W. S. Mills, J. Chem. Soc. **77**, 1020 (1900).

⁷⁾ H. E. Simmons und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5208 (1967).

wirkung der zwei gleichwertigen, räumlich nahen Carbonylgruppen hervorgerufen und ist für 1,3-Indandion-Systeme charakteristisch^{1, 7)}.

In den IR-Spektren von **8**–**11** erscheinen vier Carbonylbanden, die bei **8** auch in Chloroform erhalten bleiben, so daß wieder eine zufällige Aufspaltung auszuschließen ist. Dieser Befund kann dadurch erklärt werden, daß die beiden Carbonylgruppen mit den beiden Phenylresten in Fermi-Resonanz treten, so daß eine Verdopplung der ursprünglich vorhandenen zwei Carbonylbanden stattfindet^{8, 9)}.

Die roten Reaktionsprodukte **7**–**11** sind stabil und wenig reaktionsfähig. So konnten wir durch Umsetzung von **8** mit Phenyl- und Methylmagnesiumbromid unter üblichen Bedingungen kein Grignardierungsprodukt erhalten. Eine Quartärisierung der Stickstoffatome durch Methylierung mit Methyljodid gelang ebenfalls nicht.

Das *N,N'*-Bis(2-methylphenyl)ethylendiamin, dargestellt nach Literaturangaben⁶⁾, reagierte nicht mit Ninhydrin (**1**). Wir nehmen an, daß die sterische Hinderung der *o*-ständigen Methylgruppen die Umsetzung verhindert.

Die rote Farbe und die langwelligen UV-Banden der Verbindungen **7**–**11** sind durch klassische Chromophor-Theorien nicht erklärbar. Eine eingehende Erörterung dieser Befunde ist einer späteren Arbeit vorbehalten.

Die Verbindungen **8**–**11** zeigen im Massenspektrum eine neue Arylwanderung, über die bereits an anderer Stelle berichtet wurde¹⁰⁾. Bei der Umsetzung von Ninhydrin (**1**) mit Piperazin erhielten wir keine Spiroverbindung des Typs **7**–**11**, sondern das Bis-halbaminal **14**. Nach dem IR- und dem UV-Spektrum liegt ein 1,3-Indandion-System vor^{1, 7)}.

Im IR- und im NMR-Spektrum von **14** sind Signale für OH-Gruppen vorhanden. Das Verhältnis von CH₂- : OH- : aromatischen Protonen beträgt nach dem NMR-Spektrum 8 : 2 : 8, so daß nur die Konstitution **14** in Frage kommt. In diesem Fall ist die Bildung einer Spiroverbindung nicht zu erwarten, da der Piperazinring dadurch in eine ungünstige Wannenform gezwungen würde.

14 fällt bei der Umsetzung analysenrein an und läßt sich nur unter großen Verlusten umkristallisieren. Umkristallisierte Proben sind blauviolett. Den gleichen Effekt erzielt man durch Erwärmen des fast farblosen Primärproduktes.

Diese Verfärbung findet ihre Analogie in der Bildung von Farbstoffen aus dem Halbaminal von **1** mit Morpholin¹¹⁾ und aus dem Aminal von **1** mit Piperidin¹²⁾. Auf die Farbstoffe aus **1** mit Pyrrol, Pyrrolidin oder Pyrrolin sei ebenfalls hingewiesen^{13, 14)}.

Umsetzungen mit 1,2- und 1,3-bifunktionellen OH- und SH-Verbindungen

Um die Farbe und die UV-Spektren von Spiroverbindungen des beschriebenen Typs mit anderen Heteroatomen (O oder S) an Stelle eines oder beider Stickstoffatome zu

⁸⁾ D. J. Chadwick, J. Chambers, G. D. Meakins und R. L. Snowden, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 13.

⁹⁾ D. J. Chadwick, J. Chambers, G. D. Meakins und R. L. Snowden, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 **1975**, 604.

¹⁰⁾ H. Schwarz, A. Schönberg, E. Singer, U. Rapp, H. Kaufmann und S. Meier, J. Heterocycl. Chem. **13**, 877 (1976).

¹¹⁾ A. W. Johnson und D. J. McCaldin, J. Chem. Soc. **1958**, 817.

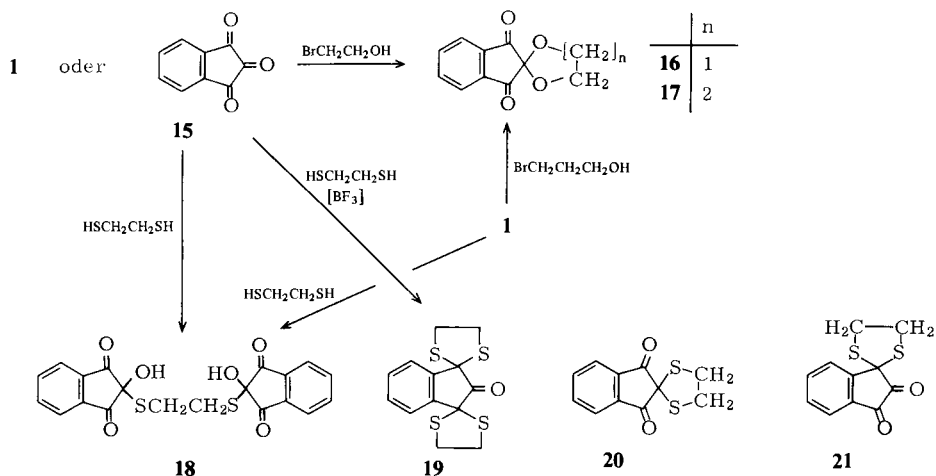
¹²⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **98**, 812 (1965).

¹³⁾ W. Grassmann und K. v. Arnim, Liebigs Ann. Chem. **509**, 288 (1934).

¹⁴⁾ W. Grassmann und K. v. Arnim, Liebigs Ann. Chem. **519**, 192 (1935).

studieren, haben wir Ninhydrin (**1**) und 1,2,3-Indantrion (**15**) mit entsprechenden bifunktionellen Ethanen und Propanen umgesetzt.

Simmons und *Fukunaga*⁷⁾ stellten aus **15** und 2-Bromethanol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat die gelbe Spiroverbindung **16** her. Wir fanden, daß sich diese Reaktion auch mit Ninhydrin (**1**) an Stelle von **15** durchführen läßt. Mit 3-Brompropanol erhielten wir unter analogen Bedingungen die gelbe Spiroverbindung **17**, die erwartungsgemäß in ihren Spektren (IR, UV, NMR) der Verbindung **16** sehr ähnlich ist.



Nach den IR- und UV-Spektren liegt in **16** und **17** ein 1,3-Indandion-System vor^{1, 7)}. Die NMR-Spektren weisen auf symmetrische Strukturen hin. Dieser Befund ist nur mit den Konstitutionen **16** bzw. **17** in Einklang zu bringen. Im IR-Spektrum erscheinen zwei Carbonylbanden, deren Entstehung schon bei **7** diskutiert wurde.

In beiden Fällen dürfte die Reaktion über das entsprechende ω -Bromalkylhalbacetal verlaufen, aus dem dann unter Bromwasserstoff-Abspaltung der Ringschluß zum Acetal erfolgt. Für diese Ansicht spricht, daß die angewendeten Reaktionsbedingungen typisch für die Alkylierung von Hydroxylgruppen sind.

Bei der Einwirkung von 1,2-Ethandithiol auf Ninhydrin (**1**) oder 1,2,3-Indantrion (**15**) entsteht das Bis-halbmercaptal **18**, egal ob man mit äquimolaren Mengen oder mit einem großen Überschuß an 1,2-Ethandithiol arbeitet.

Katalysiert man die Umsetzung von **15** mit 1,2-Ethandithiol durch Bortrifluorid, so entsteht das Bis-ethylenmercaptal **19**, unabhängig von der Menge an eingesetztem Triketon **15**. Auffällig ist, daß wir trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen keines der beiden Mono-ethylenmercaptale **20** und **21** erhalten konnten.

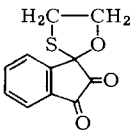
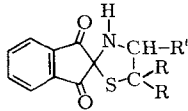
Unsere Konstitutionsvorschläge für **18** und **19** stützen sich auf die Elementaranalysen und die Spektren. In **18** liegt nach dem IR- und UV-Spektrum ein 1,3-Indandion-System vor^{1, 7)}. Es sind IR-Banden und NMR-Signale für OH-Gruppen vorhanden. Das Verhältnis von CH_2 -:OH-:aromatischen Protonen im NMR-Spektrum beträgt 4:2:8, so daß nur die Konstitution **18** in Frage kommt.

Nach dem massenspektrometrischen Molekülpeak von **19** bei $m/e = 312$ und der Elementaranalyse muß ein Bis-ethylenmercaptal des 1,2,3-Indantrions (**15**) vorliegen, was durch die Intensitätsverhältnisse der Signale im NMR-Spektrum bestätigt wird. Der Befund, daß die vier aromatischen Protonen ein symmetrisches AA'BB'-System liefern, beweist die Konstitution **19**.

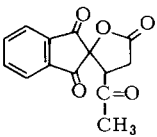
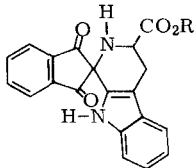
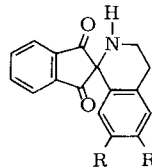
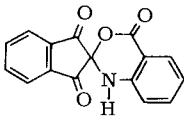
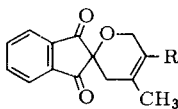
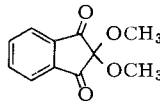
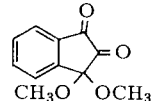
Versuche, ein Spirosystem des Typs **16** mit einem Sauerstoff- und einem Schwefelatom im Heteroring zu synthetisieren, scheiterten. Bei der Umsetzung von **1** oder **15** mit 2-Mercaptoethanol isolierten wir mit und ohne Bortrifluorid-Katalyse ein gelbliches Öl, aus dem sich gelegentlich aus unbekanntem Gründen wenige rote Kristalle abschieden. Nach den Spektren handelt es sich bei den roten Kristallen um die Spiroverbindung **22**. Das geht aus dem massenspektrometrischen Molekülpeak bei $m/e = 220$, den Intensitätsverhältnissen der Signale im NMR-Spektrum und dem darin enthaltenen unsymmetrischen ABCD-System für die vier aromatischen Protonen eindeutig hervor. Das IR- und das UV-Spektrum zeigen, daß ein 1,2-Indandion-System vorliegt^{1, 15)}.

2-Spiroverbindungen des Ninhydrins

Eine Literaturrecherche ergab, daß Spiroverbindungen wie **7–11** bzw. **16** und **17** in der Ninhydrin-Reihe nicht ungewöhnlich sind. So entstehen bei der Reaktion von 2-Mercaptoethylamin und substituierten 2-Mercaptoethylaminen (Cystein, Penicillamin) mit Ninhydrin (**1**) die Spiroverbindungen **23–25**¹⁶⁾.

**22**

	R	R'
23	H	H
24	H	CO ₂ H
25	CH ₃	CO ₂ H

**26****27****28**, R = OH, OCH₃**29****30**: R = H**31**: R = CH₃**32****33**

¹⁵⁾ J. F. Arnett, G. Newkome, W. L. Mattice und S. P. McGlynn, J. Am. Chem. Soc. **96**, 4385 (1974).

¹⁶⁾ G. Prota und E. Ponsiglione, Tetrahedron **29**, 4271 (1973).

Wir haben **23** nach der angegebenen Vorschrift¹⁶⁾ hergestellt. Nach den Spektren (IR, UV, NMR) liegt eindeutig die symmetrische Spiroverbindung **23** vor.

Bei der Einwirkung von Lävulinsäure auf **1** entsteht das Spirolacton **26**¹⁷⁾.

Spiroverbindungen, bei denen der heterocyclische Ring ein Sechsring ist, sind ebenfalls bekannt. So reagieren Tryptophan und Tryptophan-alkylester mit **1** zu Spiroverbindungen des Typs **27**¹⁸⁾.

2-Phenylethylamine mit elektronenreichen Phenylgruppen setzen sich mit **1** zu Verbindungen des Typs **28** um¹⁹⁾. Die Spiroverbindung **29** erhielten *Roth* und *Kok*²⁰⁾ aus **1** und Anthranilsäure.

Wir konnten zeigen, daß aus 1,2,3-Indantrion (**15**) und Isopren bzw. 2,3-Dimethylbutadien die Diels-Alder-Addukte **30** und **31** entstehen²¹⁾.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden und frühere Ergebnisse haben hinsichtlich der Reaktionsmöglichkeiten von 1,2,3-Indantrion (**15**) bzw. Ninhydrin (**1**) neue Fragen aufgeworfen.

Bei unseren Untersuchungen zur Chemie cyclischer 1,2,3-Tricarbonylverbindungen haben wir bisher nur Reaktionen von **15** bzw. **1** (wegen des Gleichgewichts $\mathbf{15} + \mathbf{H_2O} \rightleftharpoons \mathbf{1}$) an der 2-ständigen Carbonylgruppe gefunden. Dabei erfolgt der Angriff stets durch Addition, und das entstandene Addukt kann in günstigen Fällen einen Ringschluß zu 2-Spiroverbindungen vollziehen. Alle diese Reaktionen sind unkatalysiert. In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir erstmals eine Reaktion, bei der ohne Katalysator der Angriff an der 2-ständigen Carbonylgruppe erfolgt (vgl. **18**), während bei Gegenwart von Bortrifluorid die 1,3-ständigen Gruppen angegriffen werden (vgl. **19**). Dabei ist auffällig, daß es nicht gelang, die Umsetzung auf eine der beiden Carbonylgruppen zu beschränken.

Die beiden unterschiedlichen Reaktionswege erinnern an die von *Kuhn* und *Trischmann*²²⁾ beschriebene Darstellung der beiden Dimethylacetale **32** und **33**. **32** entsteht unter üblichen Methylierungsbedingungen aus **1**, während **33** bei der Einwirkung von Dimethylsulfid auf **15** bei Gegenwart von Methanol (Halbacetalbildung) gebildet wird. In diesem Zusammenhang sei auch auf das von *Regitz* und *Heck*²³⁾ erneut untersuchte 1,3-Bis(phenylhydrazon) von **15** hingewiesen. Es erhebt sich also die Frage, wie sich die unterschiedlichen Reaktionswege erklären lassen und welche Rolle die Katalysatoren bzw. Reagenzien dabei spielen.

Eine weitere Frage ergibt sich aus dem Befund, daß Glycol im Gegensatz zu 1,2-Ethandithiol unter üblichen Bedingungen und bei Gegenwart üblicher Katalysatoren weder mit **15** noch mit **1** Acetale des Typs **16** oder **19** bildet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die großzügige finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

¹⁷⁾ E. D. Schilling, P. J. Burchill und R. A. Clayton, Anal. Biochem. **5**, 1 (1963).

¹⁸⁾ A. Heesing, R. Müller-Mathesius und H. Rose, Liebigs Ann. Chem. **735**, 72 (1970).

¹⁹⁾ Grelan Pharmaceutical Co., Ltd. (Erf. T. Kametani), Japan Kokai 7348, 477 (9. Juli 1973) [Chem. Abstr. **79**, 105093s (1973)].

²⁰⁾ H. J. Roth und W. Kok, Arch. Pharmaz. (Weinheim, Ger.) **309**, 81 (1976).

²¹⁾ A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **104**, 160 (1971).

²²⁾ R. Kuhn und H. Trischmann, Chem. Ber. **94**, 2258 (1961).

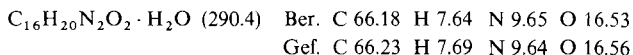
²³⁾ M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964).

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Firma Büchi, unkorrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer PE 621. — UV-Spektren: Cary 14. — $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian HA 100 und Bruker HX 90 mit Tetramethylsilan als internem Standard. — MS-Spektren: Varian MAT CH 7A bei 70 eV.

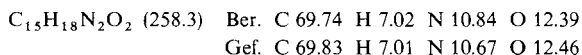
Das verwendete Ninhydrin (**1**) ist ein handelsübliches Präparat der Firma E. Merck, Darmstadt. *N,N'*-Diethyl- und *N,N'*-Diphenylethylendiamin (**2** und **3**) sind Handelsprodukte^{3, 4)} und wurden als solche eingesetzt. *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)ethylendiamin (**4**)⁵⁾ und *N,N'*-Bis-(4-methylphenyl)ethylendiamin (**5**)⁶⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

N,N'-Bis(4-methoxyphenyl)ethylendiamin (**6**): 60 g *p*-Anisidin wurden in einem Ölbad geschmolzen und unter Rühren 9.4 g 1,2-Dibromethan langsam zutropft. Nach 1 h bei 100°C trug man die Reaktionsmasse in viel Methanol ein, filtrierte einen fast farblosen Niederschlag ab und versetzte das Filtrat mit konz. Salzsäure. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, in Wasser gelöst und die Base mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt. Fast farblose Kristalle aus verd. Ethanol vom Schmp. 103–106°C. Ausb. 7.04 g (49%, bezogen auf 1,2-Dibromethan). Die Verbindung kristallisiert mit einem Mol Kristallwasser.



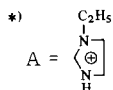
1,3-Diethylspiro[imidazolidin-2,2'-indan]-1',3'-dion (**7**): 1.78 g (10 mmol) Ninhydrin (**1**) und 1.16 g (10 mmol) *N,N'*-Diethylethylendiamin (**2**)³⁾ wurden in 100 ml Methanol im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Beim Zusammengeben der Komponenten trat eine leichte Erwärmung ein, und die Lösung färbte sich in kurzer Zeit rot. Nach 7 d brachte man die Lösung i. Vak. zur Trockne, zog den roten, schmierigen Rückstand mit Ether aus, filtrierte die Etherlösung und brachte sie i. Vak. zur Trockne. Das zurückbleibende rote Öl wurde in heißem Benzin (60–70°C) gelöst und die Lösung in hohe Bechergläser gefüllt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels über mehrere Tage bei Raumtemp. blieben an den Wandungen der Gläser große rote Kristalle zurück, die auf Tonplatten abgepreßt wurden. Schmp. 94°C, Ausb. 0.65 g (25%). Gut ausgebildete, rote Kristalle aus Benzin (60–70°C) vom Schmp. 98–99°C.

IR (KBr): 1742, 1710 (C=O), 1590 (aromat. C=C), 780, 715 cm^{-1} (aromat. CH). IR (CHCl_3): 1745, 1708 (C=O), 1595 cm^{-1} (aromat. C=C). — UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 230 (47600), 251 (11300), 290 (1850), 408 nm (175). — NMR (CDCl_3): δ = 0.95 (t, J = 7 Hz, 6H, CH_3), 2.44 (q, J = 7 Hz, 4H, Ethyl- CH_2), 3.32 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.92 (m, $W^{1/2}$ = 5 Hz, 4H, C_6H_4). — MS: m/e = 258 (59, M^+), 229 (48, $\text{M}^+ - \text{CHO}$), 201 (100, 229 – CO), 105 (37, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}^+$), 104 (13, $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}^+$), 97 (21, A^*), 77 (23, 105 – CO), 76 (8, 104 – CO), 69 (30, 97 – C_2H_4).



1,3-Diphenylspiro[imidazolidin-2,2'-indan]-1',3'-dion (**8**)

a) Aus Ninhydrin: 3.56 g (20 mmol) **1** und 4.24 g (20 mmol) *N,N'*-Diphenylethylendiamin (**3**)⁴⁾ wurden in 100 ml Methanol in einem verschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 10 d konnten 2.65 g rote Kristalle vom Schmp. 194°C abfiltriert werden. Die Mutterlauge schied unter gleichen Bedingungen im Laufe mehrerer Wochen weitere 1.66 g vom Schmp. 191°C aus. Gesamtausb. 4.31 g (61%). Nach viermaligem Umkristallisieren aus Isopropylalkohol erhielt man gut ausgebildete Kristalle vom Schmp. 197°C.



IR (KBr): 1760, 1745, 1730, 1710 (C=O), 1595, 1505, 1495 (aromat. C=C), 770, 745, 695 cm^{-1} (aromat. CH). IR (CHCl_3): 1765, 1748, 1735, 1715 (C=O), 1600, 1505, 1495 cm^{-1} (aromat. C=C). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 230 (44800), 246 (38600), 284s (4210), 290s (3810), 300s (3500), 343 (360), 410s (245), 475s nm (156). – NMR (CDCl_3): δ = 3.94 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.45–7.08 (m, 10H, C_6H_5), 7.79 (s, 4H, C_6H_4). NMR (C_6D_6): δ = 3.55 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.50–6.94 (m, 10H, C_6H_5), 6.73–6.94 m und 7.33–7.54 m (AA'BB'-System, 4H, C_6H_4).

$\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (354.4) Ber. C 77.95 H 5.12 N 7.91 Gef. C 77.64 H 5.18 N 7.83

b) Aus 1,2,3-Indantrion (**15**): Die Suspension von 1.78 g (10 mmol) **1** in etwa 70 ml Toluol wurde mit etwa 25 ml Molekularsieb 3 \AA^{24}) versetzt. Nach einigen Tagen im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. hatten sich rote Kristalle von **15** gebildet. Man versetzte mit 2.12 g (10 mmol) *N,N'*-Diphenylethylendiamin (**3**)⁴⁾ und ließ weitere 4 Wochen stehen. Dann wurde die grüne Lösung filtriert, das Filtrat i. Vak. zur Trockne gebracht und der Rückstand mit wenig Ethanol verrieben. Rote Kristalle aus Isopropylalkohol vom Schmp. 196–197°C, Mischprobe, Ausb. 1.10 g (31%).

8 löst sich mit intensiv rotvioletter Farbe in konz. Schwefelsäure. Beim Eintragen in Eis scheidet sich aus solchen Lösungen ein violetter, nichtkristalliner Farbstoff ab.

1,3-Bis(3-methylphenyl)spiro[imidazolidin-2,2'-indan]-1,3'-dion (**9**): 1.78 g (10 mmol) **1** und 2.40 g (10 mmol) *N,N'*-Bis(3-methylphenyl)ethylendiamin (**4**)⁵⁾ in 75 ml Methanol wurden im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 7 d konnten 1.12 g rote Kristalle abfiltriert werden; durch Stehenlassen der Mutterlauge wurden zwei weitere Kristallfraktionen gewonnen. Gesamtausb. 1.81 g (47%). Rote Kristalle aus Isopropylalkohol (2mal) vom Schmp. 157°C.

IR (KBr): 1765, 1745, 1740, 1715 (C=O), 1600, 1585, 1500, 1490 (aromat. C=C), 778, 760, 752, 690, 685 cm^{-1} (aromat. CH). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 230 (47200), 250 (37800), 287s (4570), 300s (3500), 346s (355), 411s (252), 476s nm (160). – NMR (CDCl_3): δ = 2.04 (s, 6H, CH_3), 3.89 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.29 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.34 (m, $W^{1/2} = 4$ Hz, 2H), 6.52 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 6.81 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H) [$2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$], 7.80 (s, 4H, $\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (382.4) Ber. C 78.51 H 5.80 N 7.33 O 8.37

Gef. C 78.47 H 5.70 N 7.29 O 8.38

1,3-Bis(4-methylphenyl)spiro[imidazolidin-2,2'-indan]-1,3'-dion (**10**): 0.89 g (5 mmol) **1** und 1.20 g (5 mmol) *N,N'*-Bis(4-methylphenyl)ethylendiamin (**5**)⁶⁾ in 50 ml Methanol wurden im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Nach 7 d konnte man 1.17 g Kristalle abfiltrieren, die überwiegend aus roten, länglichen Blättchen vom Schmp. 197°C neben wenig dunkelbraunen Nadeln vom Schmp. 170–175°C bestanden. Durch Stehenlassen der Mutterlauge wurden zwei weitere Kristallfraktionen gewonnen. Gesamtausb. 1.31 g (69%). Nach zweimaligem Umkristallisieren des Rohproduktes aus Isopropylalkohol erhielt man einheitliche, rote Kristalle vom Schmp. 200°C.

Dabei wandeln sich vermutlich, wie der nachfolgend beschriebene Versuch zeigt, die braunen in die roten Kristalle um: 200 mg ausgelesene braune Kristalle vom Schmp. 170–175°C wurden in 30 ml Ethanol 8 h auf 60–70°C erwärmt. Dabei schlug die anfangs grüne Lösungsfarbe nach rot um. Im Kühlschrank kristallisierten 10 mg rote Kristalle vom Schmp. 199°C und nach Einengen weitere 10 mg vom Schmp. 189°C.

IR (KBr): 1760, 1740, 1735, 1710 (C=O), 1615, 1590, 1520, 1510 (aromat. C=C), 850, 840, 750 cm^{-1} (aromat. CH). – UV (Methanol): λ_{max} (ϵ) = 230 (47500), 250 (39500), 290s (3790), 307s (2350), 351 (345), 414s (265), 483s nm (168). – NMR (CDCl_3): δ = 2.10 (s, 6H, CH_3), 3.89 (s, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 6.43 und 6.75 (AA'BB'-System, 8H, $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}$), 7.79 (s, 4H, $\text{COC}_6\text{H}_4\text{CO}$).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (382.4) Ber. C 78.51 H 5.80 N 7.33 O 8.37

Gef. C 78.54 H 5.69 N 7.35 O 8.38

1,3-Bis(4-methoxyphenyl)spiro[imidazolidin-2,2'-indan]-1',3'-dion (**11**): 0.55 g (3.1 mmol) **1** und 0.85 g (3.1 mmol) *N,N'*-Bis(4-methoxyphenyl)ethylendiamin (**6**) wurden in 100 ml Methanol im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. stehengelassen. Die rote Lösung schied nach 4 d die ersten Kristalle aus. Nach 14 d filtrierte man 0.75 g (59%) rote Kristalle ab. Rote Nadeln aus Isopropylalkohol (2mal) vom Schmp. 170.5°C.

IR (KBr): 1760, 1745, 1735, 1715 (C=O), 1595, 1578, 1510 (aromat. C=C), 835, 825, 760 cm⁻¹ (aromat. CH). – UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 230 (49100), 245s (39600), 296 (3730), 306s (3620), 417s (267), 487s nm (173). – NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (s, 6H, OCH₃), 3.87 (s, 4H, NCH₂CH₂N), 6.51 (s, 8H, C₆H₄N), 7.76 (s, 4H, COC₆H₄CO).

C₂₅H₂₂N₂O₄ (414.5) Ber. C 72.45 H 5.35 N 6.76 O 15.44

Gef. C 72.30 H 5.42 N 6.65 O 15.46

2,2'-[1,4-Piperazindiy]bis(2-hydroxy-1,3-indandion) (**14**): Die filtrierte Lösung von 3.56 g (20 mmol) **1** in 30 ml Ethanol und 0.86 g (10 mmol) Piperazin in 20 ml Ethanol wurden vereinigt und 5 d bei Raumtemp. verschlossen stehengelassen. Man erhielt 2.91 g (72%) leicht violett verfärbte Kristalle vom Schmp. 265°C.

IR (KBr): 3400 (OH), 1750, 1710 (C=O), 1590 (aromat. C=C), 775, 715 cm⁻¹ (aromat. CH). – UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 229 (89100), 248 (21400), 280 (1770), 289 (1600), 303 (669), 355 nm (186). – NMR (CD₃SOCD₃): δ = 2.66 (s, 8H, Piperazin), 6.60 (s, 2H, OH), 7.96 (m, W^{1/2} = 3 Hz, 8H, C₆H₄).

C₂₂H₁₈N₂O₆ (406.4) Ber. C 65.02 H 4.46 N 6.89 O 23.62

Gef. C 65.02 H 4.73 N 6.78 O 23.66

Umkristallisierte Proben von **14**, z.B. aus Ethanol, sind intensiver verfärbt bei gleichem oder niedrigerem Schmp.

Spiro[1,3-dioxolan-2,2'-indan]-1',3'-dion (**16**): Eine Lösung von 8.90 g (50 mmol) **1** und 7.5 g 2-Bromethanol in 50 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren mit 8.3 g Kaliumcarbonat und 50 ml DMSO versetzt. Dabei schlug die Farbe von gelb nach grün um. Man rührte weitere 8 h, ließ über Nacht stehen und trug das Reaktionsgemisch dann in 300 ml Wasser ein. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag (4.67 g, 46%) wurde aus Ethanol umkristallisiert. Gelbe Kristalle vom Schmp. 135–136°C. Mischprobe mit authentischem Material⁷⁾.

IR (KBr): 1752, 1725 (C=O), 1590 (aromat. C=C), 715 cm⁻¹ (aromat. CH). IR (CHCl₃): 1755, 1725 (C=O), 1600 cm⁻¹ (aromat. C=C). – UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 231 (37000), 249s (11680), 283 (1040), 291 (987), 305s (248), 365 nm (58). – NMR (CDCl₃): δ = 4.41 (s, 4H, OCH₂CH₂O), 7.96 (m, W^{1/2} = 6 Hz, 4H, C₆H₄).

Spiro[1,3-dioxan-2,2'-indan]-1',3'-dion (**17**): Eine Lösung von 8.90 g (50 mmol) **1** und 8.3 g 3-Brom-1-propanol in 25 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren mit 8.3 g Kaliumcarbonat und 25 ml DMSO versetzt. Dabei schlug die Farbe von gelb nach grün um. Man ließ 8 h rühren, über Nacht stehen und trug dann das Reaktionsgemisch in 300 ml Wasser ein. Der abfiltrierte und getrocknete Niederschlag (9.28 g, 85%) vom Schmp. 116–119°C wurde zweimal aus Ethanol umkristallisiert. Gelbe Nadeln vom Schmp. 123–124°C.

IR (KBr): 1752, 1710 (C=O), 1590 (aromat. C=C), 725 cm⁻¹ (aromat. CH). – UV (Methanol): λ_{max} (ε) = 230 (44000), 249 (11000), 282 (888), 290 (835), 305 (312), 360 nm (57). – NMR (CDCl₃): δ = 2.08 (quin, J = 5.5 Hz, 2H, CH₂), 4.41 (t, J = 5.5 Hz, 4H, OCH₂), 7.76–8.06 (m, AA'BB'-System, 4H, C₆H₄).

C₁₂H₁₀O₄ (218.2) Ber. C 66.05 H 4.62 O 29.33 Gef. C 65.97 H 4.63 O 29.56

2,2'-[1,2-Ethandiy]bis(thio)bis(2-hydroxy-1,3-indandion) (**18**): Eine Lösung von 8.90 g (50 mmol) **1** in 50 ml Ethanol wurde mit 4.70 g 1,2-Ethandithiol im verschlossenen Kolben einige Tage

²⁴⁾ Produkt der Firma E. Merck, Darmstadt. Zur Entwässerung der Hydrate cyclischer 1,2,3-Tricarbonylverbindungen durch Molekularsieb 3 Å siehe A. Schönberg und E. Singer, Chem. Ber. **103**, 3871 (1970).

bei Raumtemp. stehengelassen. Ausb. 10.00 g (96%) fast farblose Kristalle vom Schmp. 208°C. **18** läßt sich aus Ethanol umkristallisieren, wobei sich der Schmp. jedoch nicht verändert. Die Verbindung verfärbt sich an der Luft unter Lichteinwirkung rot. **18** entsteht auch bei der Einwirkung von 1,2-Ethandithiol auf 1,2,3-Indantrion (**15**). Zur Herstellung von **15** vgl. die Vorschriften für **8** und **19**.

IR (KBr): 3360 (OH), 1750, 1705 (C=O), 1590 (aromat. C=C), 775, 705 cm⁻¹ (aromat. CH). — UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 228 (90900), 248 (22300), 280 (2330), 288s (2090), 303s (1060), 353 \text{ nm} (453)$. — NMR (CDCl₃ und CD₃COCD₃): $\delta = 3.28 (s, 4H, SCH_2CH_2S), 5.29 (s, 2H, OH), 7.92 (m, W^{1/2} = 4 \text{ Hz}, 8H, C_6H_4)$.

C₂₀H₁₄O₆S₂ (414.4) Ber. C 57.96 H 3.41 O 23.16 S 15.47

Gef. C 57.62 H 3.45 O 22.97 S 15.63

Dispiro[1,3-dithiolan-2,1'-indan-3',2''-[1,3]dithiolan]-2'-on (19): Die Suspension von 1.78 g (10 mmol) **1** in etwa 70 ml Toluol wurde mit 20 ml Molekularsieb 3 Å²⁴⁾ versetzt. Nach 1 Woche im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. hatten sich rote Kristalle des 1,2,3-Indantrions (**15**) gebildet. Man gab 1 ml Bortrifluorid-Etherat²⁵⁾ und 5 ml 1,2-Ethandithiol hinzu, ließ einige Tage bei Raumtemp. stehen, filtrierte, wusch das Filtrat zweimal mit verd. Natronlauge und dreimal mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat und brachte i. Vak. zur Trockne. Es verblieben 2.63 g (84%) gelbliche Kristalle. Farblose Kristalle aus Toluol/Benzin (90–100°C) vom Schmp. 197–198°C.

IR (KBr): 1765, 1740 (C=O), 1580 (aromat. C=C), 765, 705 cm⁻¹ (aromat. CH). IR (CHCl₃): 1765, 1735 (C=O), 1580 cm⁻¹ (aromat. C=C). — UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 229 (14200), 293 \text{ nm} (1960)$. — NMR (CDCl₃): $\delta = 3.50-3.96 (m, AA'BB'-\text{System}, 8H, SCH_2CH_2S), 7.29-7.48$ und $7.54-7.72 (m, AA'BB'-\text{System}, 4H, C_6H_4)$. — MS: $m/e = 312 (32, M^+), 284 (67, M^+ - CO), 256 (41, 284 - CH_2=CH_2), 228 (100, 256 - CH_2=CH_2), 196 (23, 228 - S), 164 (35, 196 - S), 152 (14, 196 - CS), 120 (35, 164 - CS \text{ oder } 152 - S)$.

C₁₃H₁₂OS₄ (312.5) Ber. C 49.95 H 3.87 O 5.12 S 41.05

Gef. C 49.95 H 3.81 O 5.35 S 41.21

Spiro[indan-1,2'-[1,3]oxathiolan]-2,3-dion (22): Die Suspension von 1.78 g (10 mmol) **1** in etwa 70 ml Toluol wurde mit 20 ml Molekularsieb 3 Å²⁴⁾ versetzt. Nach 1 Woche im verschlossenen Kolben bei Raumtemp. hatten sich rote Kristalle des 1,2,3-Indantrions (**15**) gebildet. Man gab 5 ml 2-Mercaptoethanol und 1 ml Bortrifluorid-Etherat²⁵⁾ hinzu. Das entfärbte Reaktionsgemisch lieferte nach Aufarbeitung (vgl. Vorschrift für **19**) ein gelbliches Öl, aus dem sich gelegentlich, ohne erkennbare Ursachen, rote Kristalle vom Schmp. 80–88°C abschieden. Versuche mit 1.78 g (10 mmol) **1** in 50 ml Ethanol und 5 ml 2-Mercaptoethanol (Stehenlassen bei Raumtemp.) erbrachten die gleichen Resultate.

IR (KBr): 1765, 1725 (C=O), 1600, 1580 (aromat. C=C), 765, 700 cm⁻¹ (aromat. CH). IR (CHCl₃): 1765, 1730 (C=O), 1605, 1585 cm⁻¹ (aromat. C=C). — UV (Acetonitril): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 215 (12100), 236s (7330), 279 (7360), 307s (4030), 517 \text{ nm} (73)$. — NMR (CDCl₃): $\delta = 3.27-3.83 (m, 2H, SCH_2), 4.40-4.96 (m, 2H, OCH_2), 7.40-8.00 (m, ABCD-\text{System}, 4H, C_6H_4)$. — MS: $m/e = 220 (9, M^+), 192 (52, M^+ - CO), 164 (67, 192 - CO), 136 (66, 164 - CH_2=CH_2), 108 (22, 136 - CO), 104 (100, C_7H_4O^+), 76 (58, 104 - CO), 50 (24, 76 - HC\equiv CH)$.

Spiro[indan-2,2'-[1,3]thiazolidin]-1,3-dion (23)¹⁶⁾: Dargestellt nach Literaturangaben¹⁶⁾. Gelbliche Kristalle vom Schmp. 130–132°C als Rohprodukt (Lit.¹⁶⁾ 150–151°C für umkristallisierte Proben). — IR (KBr): 3310 (NH), 1740, 1715 (C=O), 1595 (aromat. C=C), 765, 710 cm⁻¹ (aromat. CH). — UV (Methanol): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 227 (44800), 247s (11800), 280 (1500), 286s (1470), 302s (998), 353 \text{ nm} (352)$. — NMR (CDCl₃): $\delta = 2.60 (s, 1H, NH), 3.25 (t, J = 6 \text{ Hz}, 2H, NCH_2), 3.81 (t, J = 6 \text{ Hz}, 2H, SCH_2), 7.74-8.06 (m, AA'BB'-\text{System}, 4H, C_6H_4)$.

²⁵⁾ Firma E. Merck, Darmstadt.