

Schwefel-Ylide aus einem Enaminosulfonium-Salz und CH-aciden Verbindungen

Theodor Severin* und Irmgard Bräutigam

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München,
Sophienstr. 10, D-8000 München 2

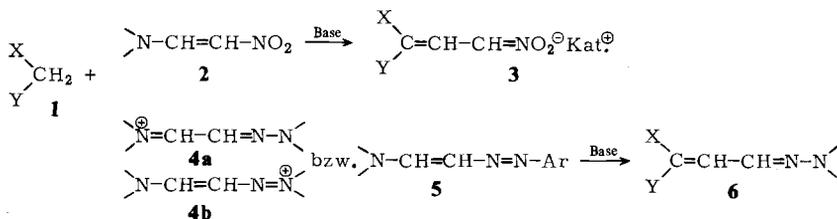
Eingegangen am 27. November 1978

3-Dimethylamino-2-(methylthio)acrylsäure-ethylester (**9**) wird durch Methyljodid am Schwefel methyliert. Das so gebildete Enaminosulfonium-Salz **11** reagiert mit CH-aciden Verbindungen unter Substitution der Aminfunktion durch die methylenaktive Komponente. Die so erhaltenen Schwefel-Ylide des Typs **12** sind stabilisiert durch Konjugation mit den aktivierenden Gruppen der methylenaktiven Komponente.

Sulfur Ylides by the Reaction of an Enaminosulfonium Salt with CH-acidic Compounds

Methyl 3-dimethylamino-2-(methylthio)acrylate (**9**) is methylated at the sulfur atom by methyl iodide to give the enaminosulfonium salt **11**. The reaction of **11** with methylene active compounds leads to substitution of the amine function. The sulfur ylides of the general type **12** thus obtained are stabilized by conjugation with the activating groups of the methylene active compound.

CH-acide Verbindungen lassen sich mit 1-Dimethylamino-2-nitroethylen (**2**) zu *aci*-Nitroethyliden-Derivaten **3**¹⁾ sowie mit Hydrazonoimmonium-Salzen **4** zu Hydrazonoethyliden-Derivaten **6**²⁾ umsetzen. Die Analogie wird deutlicher, wenn man vom Hydrazonoimmonium-Salz die mesomere Grenzform **4b** betrachtet, die zeigt, daß diese Verbindung als aktiviertes Enamin angesehen werden kann. Auch β -Arylazo-enamine **5** reagieren, wenn auch weniger leicht als Verbindungen des Typs **4**, mit CH-aciden Verbindungen³⁾.

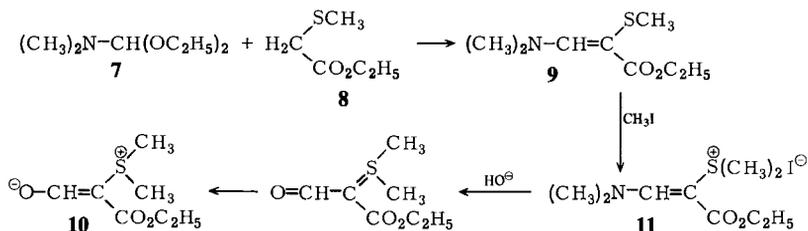


Im Prinzip wird so die methylenaktive Komponente um zwei Methingruppen und eine endständige Heterofunktion verlängert. Setzt man Vinyloge der Enamine ein, so gelangt man allgemein zu einer Verlängerung um eine gerade Anzahl von Methingruppen⁴⁾. Es war naheliegend, andere Enamine mit β -ständigen elektronenziehenden Substituenten in die Untersuchungen mit einzubeziehen.

Wir haben ein Enaminosulfonium-Salz (**11**) dargestellt und mit verschiedenen methylenaktiven Verbindungen umgesetzt.

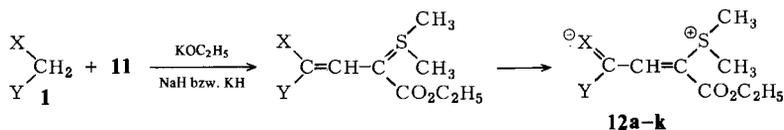
Die Substanzklasse der Enamine mit β -ständiger Sulfoniumgruppe ist noch nicht lange bekannt. Synthesen und Reaktionen wurden vor allem von *Vilsmaier* und Mitarbeitern untersucht (vgl. vorstehende Mitteilung⁵⁾). Kürzlich berichteten auch *Kral* und *Arnold*⁶⁾ über die Darstellung eines Enaminosulfonium-Salzes. *Braun* und *Amann*⁷⁾ haben (2-Dialkylsulfoniovinyl)trialkylammonium-Salze dargestellt und in diesen Verbindungen die Trialkylammonium-Gruppe durch Mercaptid- und Azid-Anionen verdrängt.

2-(Methylthio)essigsäure-ethylester (**8**) läßt sich mit Dimethylformamid-diethylacetal (**7**) zu 3-Dimethylamino-2-(methylthio)acrylsäure-ethylester (**9**) umsetzen. Diese Substanz fällt sterisch einheitlich an, wie das NMR-Spektrum zeigt: Die Signale für die Ethylgruppe, die *N*-Methylgruppen sowie das Methinproton erscheinen alle einfach. Welches der möglichen *cis-trans*-Isomeren vorliegt, wurde nicht ermittelt.



9 ergibt mit Methyljodid das kristalline Sulfonium-Salz **11**. Im NMR-Spektrum von **11** findet man für die *N*- und *S*-Methylgruppen ein scharfes und ein breites Singulett. Das Methinproton erscheint ebenfalls als etwas verbreitertes Singulett, während die Ethylgruppe ein scharfes Triplett und Quartett ergibt. Basen wie Natronlauge oder Alkoholat zersetzen **11** zu einem Schwefel-Ylid des Formylsigesters (**10**), einer stabilen, im Vakuum sublimierbaren Verbindung. **11** reagiert mit Malonsäure-diethylester bei Gegenwart von Alkoholat zum Schwefel-Ylid **12a**. Eine entsprechende Umsetzung gelingt mit dem (Methylthio)acrylsäurederivat **9** unter vergleichbaren Bedingungen nicht. Die Sulfoniumgruppe in **11** ist also wichtig für die Aktivierung des Enamins.

Einfache Ketone, wie Aceton, Acetophenon oder auch Indanon, reagieren in Alkoholat mit Alkoholat als Base nicht oder nur in schlechter Ausbeute mit **11**. Führt man die Umsetzungen dagegen in wasserfreiem Dimethylformamid mit Natriumhydrid durch, so

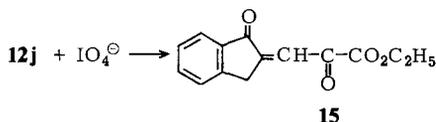
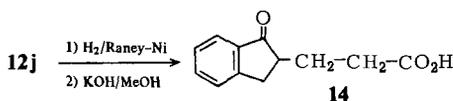
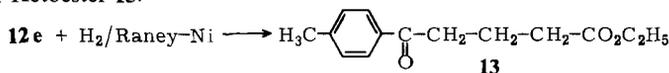


12	X	Y	12	X	Y
a	CO ₂ C ₂ H ₅	CO ₂ C ₂ H ₅	i		
b	CO ₂ C ₂ H ₅	CN	j		
c	COCH ₃	H	k		
d	C ₆ H ₅ CO	H			
e	4-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	H			
f	4-BrC ₆ H ₄ CO	H			
g	4-CH ₃ OC ₆ H ₄ CO	H			
h	4-NO ₂ C ₆ H ₄ CO	H			

erhält man die erwarteten Schwefel-Ylide mit konjugierter Carbonylfunktion. Die Konstitutionen der so dargestellten Verbindungen **12a–k** ergeben sich aus den Elementaranalysen und den Spektren (Einzelheiten im experimentellen Teil).

Die Produkte sind alle kristallin und bei Raumtemperatur stabil. Durch die Schwefel-funktion wird die Carbonylgruppe desaktiviert. So lassen sich die Ketone unter den sonst üblichen Bedingungen nicht mit Natriumborhydrid reduzieren. Oxidation und Reduktion der Schwefel-Ylide des Typs **12** haben wir bei einzelnen Verbindungen untersucht.

12e ergibt bei der katalytischen Hydrierung über Raney-Nickel den gesättigten Keto-ester **13**⁸⁾, der sich zur Ketocarbonsäure verseifen läßt. Durch Hydrierung und Verseifung erhält man aus **12j** die Ketocarbonsäure **14**⁹⁾. Bei der Oxidation mit Periodat bildet sich aus **12j** der Ketoester **15**.



Andersartige interessante Reaktionen der Enaminosulfonium-Salze werden in der vorstehenden Mitteilung⁵⁾ beschrieben.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: Varian-T 60-Gerät (innerer Standard Tetramethylsilan, $\delta = 0.00$). – Massenspektren: Varian CH 7-Gerät bei 70 eV und 250°C Ionenquellentemperatur. – Säulenchromatographie: Kieselgel (zur Trockensäulenchromatographie, Akt.-St. III, Woelm), Säulenlänge 20 cm, \varnothing 2 cm.

Dimethylformamid wurde im Hochvakuumumlaufverdampfer bei 35°C/2 Torr abgetrennt (im Vapsilator, Abkürzung: i. Vaps.).

3-Dimethylamino-2-(methylthio)acrylsäure-ethylester (**9**): Die Lösung von 4.2 g (30 mmol) 2-(Methylthio)essigsäure-ethylester (**8**) und 14.7 g (100 mmol) Dimethylformamid-diethylacetal (**7**) in 10 ml Ethanol wird unter Rückfluß erhitzt. Nach 8 h gibt man erneut 3.7 g (25 mmol) Amidacetal hinzu und erhitzt weitere 10 h, dampft das Lösungsmittel i. Vak. ab und destilliert. Hellgelbes Öl, Sdp. 90–105°C/0.2 Torr, Ausb. 3.96 g (70%).

IR (Film auf NaCl): 1725 (C=O), 1670 cm^{-1} (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH₂CH₃), 2.13 (s; 3H, CH₃), 3.27 (s; 6H, 2 CH₃), 4.20 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH₂CH₃), 7.78 (s; 1H, CH).

C₈H₁₅NO₂S (189.3) Ber. C 50.76 H 7.99 N 7.40 S 16.94

Gef. C 50.54 H 7.70 N 7.39 S 16.74 Molmasse 189 (MS)

[2-Dimethylamino-1-(ethoxycarbonyl)vinyl]dimethylsulfonium-iodid (**11**): Zu 1.0 g (5.3 mmol) **9** in 20 ml Ether gibt man 5 ml Methyljodid, läßt 14 h bei Raumtemp. stehen, saugt die Kristalle ab und wiederholt die Methylierung auf gleiche Weise mehrmals mit der filtrierten Mutterlauge, bis keine Fällung mehr auftritt. Die Kristalle werden mit Ether gewaschen. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 107°C (aus Ethanol), Ausb. 1.26 g (72%).

IR (KBr): 1670 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.33$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.40 (s; 6H, 2 CH_3), 3.48 [s (verbreitert); 6H, 2 CH_3], 4.30 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 8.02 [s (verbreitert); 1H, CH].

$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{INO}_2\text{S}$ (331.2) Ber. C 32.64 H 5.48 N 4.23 S 9.68
Gef. C 32.46 H 5.44 N 4.49 S 9.77

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-2-oxo-ethylid (**10**): Zu einer Suspension von 662 mg (2.0 mmol) **11** in 30 ml Ethanol gibt man 20 ml einer gesättigten ethanolschen Kaliumhydroxid-Lösung, läßt 12 h bei Raumtemp. stehen und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird in 10 ml Wasser gelöst, die Lösung mit 15 ml einer gesättigten Kaliumhydrogencarbonatlösung versetzt und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft. Farblose Kristalle, Schmp. 109°C (aus Toluol), Ausb. 129 mg (65%).

IR (KBr): 3020, 3000, 2990, 1645 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 2.98 (s; 6H, 2 CH_3), 4.22 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 9.57 (s; 1H, CH).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (176.2) Ber. C 47.71 H 6.86 S 18.19
Gef. C 47.62 H 6.85 S 17.93 Molmasse 176 (MS)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Verbindungen 12b, d, e, g, h, j und k: Die Lösung von je 1.0 mmol der betreffenden CH-aciden Verbindung und **11** (331 mg) in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird mit 24 mg (1.0 mmol) Natriumhydrid versetzt. Man rührt bei Raumtemp. und dampft i. Vaps. ein. Die Reaktionszeiten werden bei jeder Verbindung gesondert angegeben. Die weitere Aufarbeitung erfolgt nach:

A) Der Rückstand wird mit Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingedampft.

B) Der Rückstand wird mit Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung mit Wasser gewaschen und mit 5 g Kieselgel geschüttelt. Man filtriert, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein.

Dimethylsulfonium-3-cyan-1,3-bis(ethoxycarbonyl)-2-propenylid (**12b**): Aus Cyanessigsäure-ethylester, 45 min, nach A). Farblose Kristalle, Schmp. 144°C (aus Toluol), Ausb. 190 mg (70%). – IR (KBr): 2200 (C \equiv N), 1670 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz; 6H, 2 CH_2CH_3), 3.07 (s; 6H, 2 CH_3), 4.20 (q, $J = 7$ Hz; 4H, 2 CH_2CH_3), 8.40 (s; 1H, CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{S}$ (271.3) Ber. C 53.12 H 6.32 N 5.16
Gef. C 53.06 H 6.15 N 5.12 Molmasse 271 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-4-oxo-4-phenyl-2-butenylid (**12d**): Aus Acetophenon, 10 min, nach A). Zur Kristallisation versetzt man mit 3 ml Toluol. Gelbe Kristalle, Schmp. 122°C (aus Toluol), Ausb. 100 mg (36%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.28$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 3.03 (s; 6H, 2 CH_3), 4.17 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 6.61 (d, $J = 14$ Hz; 1H, CH), 7.3–8.2 (m; 6H, Aromaten-H, CH).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (278.4) Ber. C 64.72 H 6.52 Gef. C 64.75 H 6.38 Molmasse 278 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-4-(4-methylphenyl)-4-oxo-2-butenylid (**12e**): Aus 4-Methylacetophenon, 45 min, nach B). Gelbe Kristalle, Schmp. 168°C (aus Toluol), Ausb. 207 mg (71%). – $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.25$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 2.37 (s; 3H, CH_3), 3.00 (s; 6H, 2 CH_3), 4.15 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 6.62 und 8.04 (2d, $J = 14$ Hz; 2H, 2 CH), 7.30 und 7.82 (2d, $J = 8$ Hz; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$ (292.4) Ber. C 65.73 H 6.89 Gef. C 65.78 H 6.57 Molmasse 292 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-4-(4-methoxyphenyl)-4-oxo-2-butenylid (**12g**): Aus 4-Methoxyacetophenon, 30 min, nach A). Man reinigt weiter durch SC an Kieselgel, indem man erst mit Methylenchlorid sowie Methylenchlorid/Essigester (1:1) und anschließend mit Essigester

chromatographiert (gelbe Zone). Gelbe Kristalle, Schmp. 160°C (aus Ethanol), Ausb. 170 mg (55%). — IR (KBr): 1645, 1615 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, C_2H_5), 3.00 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.80 (s; 3 H, OCH_3), 4.13 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2CH_3), 6.64 und 8.02 (2 d, $J = 14$ Hz; 2 H, 2 CH), 7.02 und 7.90 (2 d, $J = 8$ Hz; 4 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{S}$ (308.4) Ber. C 62.32 H 6.54 Gef. C 62.29 H 6.30 Molmasse 308 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-4-(4-nitrophenyl)-4-oxo-2-butenylid (**12h**): Aus 4-Nitroacetophenon, 10 min, nach B). Hellrote Kristalle, Schmp. 192°C (aus Toluol), Ausb. 271 mg (84%). — IR (KBr): 1645 (C=O), 1520, 1240 cm^{-1} .

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S}$ (323.4) Ber. C 55.72 H 5.30 N 4.33

Gef. C 55.53 H 5.30 N 4.23 Molmasse 323 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-2-(1-oxo-2-indanylid)ethylid (**12j**): Aus 1-Indanon, 30 min, nach B). Gelbe Kristalle, Schmp. 202°C (aus Toluol), Ausb. 218 mg (75%). — IR (KBr): 1730, 1650, 1600 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]$ DMSO): $\delta = 1.23$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_2CH_3), 3.03 (s; 6 H, 2 CH_3), 3.83 [s (verbreitert); 2 H, CH_2], 4.20 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2CH_3), 7.2–7.8 (m; 4 H, Aromaten-H), 7.98 [s (verbreitert); 1 H, CH].

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (290.4) Ber. C 66.18 H 6.25 Gef. C 66.15 H 6.07 Molmasse 290 (MS)

Dimethylsulfonium-2-(1,3-dioxo-2-indanylid)-1-(ethoxycarbonyl)ethylid (**12k**): Aus 1,3-Indandion, 30 min, nach A). Anschließend reinigt man durch SC über Kieselgel, indem man mit Methylenchlorid, dann mit Essigester eluiert (gelbe Zone). Gelbe Kristalle, Schmp. 202°C (aus Ethanol), Ausb. 107 mg (34%). — IR (KBr): 1695, 1665, 1635 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.50$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_3), 3.27 (s; 6 H, 2 CH_3), 4.37 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2), 7.5–7.9 (m; 4 H, Aromaten-H), 8.34 (s; 1 H, CH).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}$ (304.4) Ber. C 63.14 H 5.30 Gef. C 62.85 H 5.20 Molmasse 304 (MS)

Dimethylsulfonium-1,3,3-tris(ethoxycarbonyl)-2-propenylid (**12a**): Zu einer Lösung von 156 mg (4.0 mmol) Kalium in 5 ml Ethanol werden 320 mg (2.0 mmol) Malonsäure-diethylester gegeben. Nach Zugabe von 662 mg (2.0 mmol) **11** — suspendiert in 20 ml Ethanol — erhitzt man 3 min unter Rückfluß und dampft i. Vak. ein. Die weitere Reinigung erfolgt wie bei **12k**. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 117°C (aus Ethanol), Ausb. 127 mg (20%).

IR (KBr): 1685, 1650 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ [t (verbreitert), $J = 7$ Hz; 9 H, 3 CH_3], 2.98 (s; 6 H, 2 CH_3), 4.0–4.4 (m; 6 H, 3 CH_2), 8.35 (s; 1 H, CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_6\text{S}$ (318.3) Ber. C 52.81 H 6.96 S 10.07

Gef. C 52.51 H 6.98 S 9.97 Molmasse 318 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-4-oxo-2-pentenylid (**12c**): 10 ml wasserfreies Aceton werden mit einer Lösung von 331 mg (1.0 mmol) **11** in 5 ml wasserfreiem Dimethylformamid und 0.2 ml (1 mmol) Kaliumhydrid-Suspension (25% in Öl) 10 min bei Raumtemp. gerührt und i. Vaps. eingedampft. Zur weiteren Reinigung verfährt man wie unter **12d**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 122°C (aus Toluol), Ausb. 65 mg (30%).

IR (KBr): 1655, 1530 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.30$ (t, $J = 7$ Hz; 3 H, CH_2CH_3), 2.13 (s; 3 H, CH_3), 2.93 (s; 6 H, 2 CH_3), 4.20 (q, $J = 7$ Hz; 2 H, CH_2), 5.90 und 7.86 (2 d, $J = 14$ Hz; 2 H, 2 CH).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (216.3) Ber. C 55.53 H 7.46 Gef. C 55.63 H 7.37 Molmasse 216 (MS)

Dimethylsulfonium-4-(4-bromphenyl)-1-ethoxycarbonyl-4-oxo-2-butenylid (**12f**): Die Lösung von 199 mg (1.0 mmol) 4-Bromacetophenon und 331 mg (1.0 mmol) **11** in 10 ml wasserfreiem Dimethylformamid wird 10 min im Eisbad gekühlt. Nach Zugabe von 0.2 ml (1 mmol) Kaliumhydrid-Suspension (25% in Öl) rührt man 10 min unter Kühlung und dampft i. Vaps. ein. Zur weiteren Reinigung verfährt man wie bei **12d**. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 159°C (aus Toluol), Ausb. 289 mg (81%).

IR (KBr): 1640, 1620 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 3.03 (s; 6H, 2 CH_3), 4.30 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2), 6.70 und 8.19 (2d, $J = 14$ Hz, 2H, 2 CH), 7.60 und 7.87 (2d, $J = 8$ Hz; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{BrO}_3\text{S}$ (357.3) Ber. C 50.43 H 4.80 Gef. C 50.14 H 4.77 Molmasse 357 (MS)

Dimethylsulfonium-1-ethoxycarbonyl-2-(2-oxocyclopentyliden)ethylid (**12i**): Man löst 200 mg (2.4 mmol) Cyclopentanon und 662 mg (2.0 mmol) **11** in 20 ml wasserfreiem Dimethylformamid, gibt unter Eiskühlung 0.4 ml (2 mmol) Kaliumhydrid-Suspension (25% in Öl) hinzu und rührt 15 min bei Raumtemp. Nach Eindampfen i. Vaps. arbeitet man wie bei **12b** weiter. Gelbe Kristalle, Schmp. 158°C (aus Toluol), Ausb. 198 mg (34%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.29$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.7–2.9 (m; 6H, 3 CH_2), 3.03 (s, 6H, 2 CH_3), 4.17 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2CH_3), 7.83 (t, $J = 2$ Hz; 1H, CH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_3\text{S}$ (242.3) Ber. C 59.48 H 7.49 Gef. C 59.36 H 7.33 Molmasse 242 (MS)

5-(4-Methylphenyl)-5-oxovaleriansäure-ethylester (**13**): Die Lösung von 292 mg (1.0 mmol) **12e** in 50 ml Ethanol und 5 ml Wasser wird nach Zusatz von 200 mg Raney-Nickel bei Raumtemp. und Normaldruck unter Wasserstoffatmosphäre 14 h geschüttelt. Man verdünnt mit Wasser, extrahiert mit Methylenchlorid, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Der Rückstand wird bei 130°C/0.4 Torr destilliert. Farblose Kristalle, Schmp. 39–40°C (Lit.⁸⁾ 40–41°C), Ausb. 213 mg (91%).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.27$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 1.9–2.7 (m; 4H, 2 CH_2), 2.45 (s; 3H, CH_3), 3.02 (t, $J = 6$ Hz; 2H, CH_2), 4.20 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2), 7.25 und 7.89 (2d, $J = 8$ Hz; 4H, Aromaten-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_3$ (234.3) Ber. C 71.77 H 7.74 Gef. C 71.79 H 7.41 Molmasse 234 (MS)

1-Oxo-2-indanpropionsäure (**14**): 290 mg (1.0 mmol) **12j** werden wie vorstehend hydriert. Man filtriert, dampft i. Vak. ein, löst den Rückstand in 20 ml einer gesättigten methanolischen Kaliumhydroxidlösung und erhitzt 1 h unter Rückfluß. Das i. Vak. eingedampfte Reaktionsgemisch wird in Wasser gelöst, die Lösung mit 3 N HCl angesäuert und mit Methylenchlorid extrahiert. Man wäscht mit Wasser, trocknet über Natriumsulfat und dampft i. Vak. ein. Farblose Kristalle, Schmp. 99–102°C (Lit.⁹ 103–105°C), Ausb. 188 mg (92%).

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_3$ (204.2) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.61 H 5.82

2-Oxo-3-(1-oxo-2-indanylid)propionsäure-ethylester (**15**): Man gibt zu einer Lösung von 290 mg (1.0 mmol) **12j** in 45 ml Ethanol und 45 ml Dioxan eine Lösung von 5.34 g (20 mmol) Natriummetaperiodat in 100 ml Wasser. Nach 30 min Rühren bei Raumtemp. wird mit Wasser verdünnt und mehrmals mit Methylenchlorid extrahiert. Man wäscht mit Wasser, trocknet über Na_2SO_4 und dampft i. Vak. ein. Gelbe Kristalle, Schmp. 106°C (aus Ethanol), Ausb. 100 mg (41%).

IR (KBr): 1730, 1690 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.43$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 4.20 (d, $J = 2$ Hz; 2H, CH_2), 4.43 (q, $J = 7$ Hz; 2H, CH_2), 7.3–8.0 (m; 5H, Aromaten-H, CH).

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (244.3) Ber. C 68.85 H 4.95 Gef. C 69.09 H 5.00 Molmasse 244 (MS)

Literatur

- ¹ Th. Severin und B. Brück, Chem. Ber. **98**, 3847 (1965).
- ² Th. Severin, R. Adam und H. Lerche, Chem. Ber. **108**, 1756 (1975).
- ³ R. Adam, Dissertation, Univ. München 1975; Th. Severin und R. Adam, unveröffentlicht.
- ⁴ Th. Severin und H. Lerche, Chem. Ber. **109**, 1171 (1976); Th. Severin und I. Ipach, ebenda **111**, 692 (1978).
- ⁵ E. Vilsmaier, W. Tröger, W. Sprügel und K. Gagel, Chem. Ber. **112**, 2997 (1979), vorstehend.
- ⁶ V. Kral und Z. Arnold, Collect. Czech. Chem. Commun. **43**, 1248 (1975).
- ⁷ H. Braun und A. Amann, Angew. Chem. **89**, 489 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 473 (1977).
- ⁸ I. P. Vila und R. Crespo, An. R. Soc. Esp. Fis. Quim., Ser. B **48**, 273 (1952) [Chem. Abstr. **47**, 3803 b (1953)].
- ⁹ J. v. Braun und G. Manz, Liebigs Ann. Chem. **468**, 272 (1929).