

Synthesen mit Nitrilen, LXXXII<sup>1)</sup>

## Über Spiro[indan-pyrane] und Inden-propellane – Addukte von 1,3-Dicarbonylverbindungen an 2-(Dicyanomethylen)-1,3-indandion

Renate Dworzak<sup>\*a</sup>, Heinz Sterk<sup>a</sup>, Christoph Kratky<sup>b</sup> und Hans Junek<sup>a</sup>Institut für Organische Chemie<sup>a</sup> und Institut für Physikalische Chemie<sup>b</sup> der Universität Graz, Heinrichstraße 28, A-8010 Graz

Eingegangen am 27. Januar 1989

**Key Words:** Nitriles / Spiro compounds / Propellanes / Indan derivatives / Cycloaddition

2-(Dicyanomethylen)-1,3-indandion (**1**) zeigt gegenüber 1,3-Dicarbonylverbindungen ein überraschend differenziertes Reaktionsverhalten, das von der CH-aciden Komponente abhängt. Während mit Dimedon ein Spiro[chromen-4,2'-indan] (**2**) entsteht, führt die Reaktion mit Acetessigsäure-ethyl- bzw. -*tert*-butylester zur Bildung der Inden-propellane **3**. Die Addukte von Acetylaceton und Benzoylessigsäure-ethylester an **1** erweisen sich als Spiro[indan-2,2'-pyrane] (**4**). Die Propellanstruktur **3** wird durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse abgesichert. Addukte **6** CH-acider Komponenten an 3-(Dicyanomethylen)-2-indolone **5** werden für Vergleichsmessungen verwendet.

### Syntheses with Nitriles, LXXXII<sup>1)</sup>. — On Spiro[indan-pyrans] and Indene-propellanes — Adducts of 2-(Dicyanomethylene)-1,3-indandione with 1,3-Dicarbonyl Compounds

The reactivity of 2-(dicyanomethylene)-1,3-indandione (**1**) towards 1,3-dicarbonyl compounds depends strongly on the nature of the CH acidic component. While the reaction with dimedone yields a spiro[chromene-4,2'-indan] (**2**), indene-propellanes (**3**) are formed with acetoacetic esters. Adducts of acetylacetone and benzoylactic acid ethyl ester to **1** have been identified as spiro[indan-2,2'-pyrans] (**4**). The propellane structure **3** is proven by X-ray analysis. Adducts **6** of CH acidic components with 3-(dicyanomethylene)-2-indolones **5** are used for reference measurements.

Das nach Junek<sup>2)</sup> bzw. Chatterjee<sup>3)</sup> leicht zugängliche 2-(Dicyanomethylen)-1,3-indandion (**1**) ist durch charakteristische Reaktivitätsunterschiede seiner funktionellen Gruppen gekennzeichnet. Wie Sterk und Junek<sup>4)</sup> zeigten, wird bei der Reaktion von **1** mit primären Aminen konjugierte Addition mit anschließender Cyanid-Eliminierung beobachtet<sup>5-7)</sup>. Mit *N,N*-Dialkylanilinen erfolgt die Adduktbildung mit der *para*-Position des eingesetzten Anilins, und die isolierbaren Zwischenprodukte<sup>8,9)</sup> können thermisch oder photochemisch unter Cyanid-Eliminierung zu tieffarbigem Polymethinfarbstoffen umgewandelt werden<sup>10)</sup>. Es ist darüber hinaus bekannt, daß Benzylidenmalononitrile CH-acide 1,3-Dicarbonylverbindungen addieren können, wobei durch Cyclisierung Pyrane entstehen<sup>11,12)</sup>. Analoge Reaktionen an (Dicyanomethylen)oxindolen bzw. (Dicyanomethylen)homophthalimiden führen zu entsprechenden Spiro-pyranen des Indolons<sup>13-15)</sup> bzw. des Homophthalimids<sup>16)</sup>.

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß **1** ebenfalls zu Additionsreaktionen mit 1,3-Dicarbonylverbindungen befähigt ist und mit Dimedon, Acetessigsäureestern, Benzoylessigester und Acetylaceton durch Erhitzen in einem polaren Lösungsmittel 1:1-Addukte erhalten werden. Im Gegensatz zu den erwähnten Beispielen aus der Literatur<sup>11-16)</sup> sind die erhaltenen Produkte keineswegs einheitlich Spiro[indan-4,2'-pyrane], sondern die Addition führt in Abhängigkeit von der eingesetzten 1,3-Dicarbonylverbindung auch zur Bildung von Spiro-2,2'-pyranen und, durch eine intramolekulare Cyclisierung von Primäraddukten, zu Inden-propellanen. 2-Spiro-Verbindungen des 1,3-Indandions sind

bisher wenig beschrieben; als Ausgangsprodukt wurde vor allem 1,2,3-Indantrion verwendet<sup>17-19)</sup>. Eine einfache Spiroverbindung kann jedoch auch schon durch eine Epoxidierungsreaktion der exocyclischen Doppelbindung von **1** erhalten werden<sup>20)</sup>.

In Analogie zu den erwähnten Additionsreaktionen an Dicyanomethylenverbindungen des Oxindols bzw. des Homophthalimids<sup>11-16)</sup> ist in **1** das Atom C-2 des Indanringes als reaktives Zentrum zu betrachten. Nimmt man an, daß **A** als Primäraddukt mit der enolisierten 1,3-Dicarbonylverbindung gebildet wird, so kann durch Cyclisierung ein Spiro[indan-2,4'-pyran] gebildet werden. Mit Hilfe der <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie kann gezeigt werden (siehe spektroskopischen bzw. experimentellen Teil), daß dies bei den eingesetzten 1,3-Dicarbonylverbindungen nur im Falle des Dimedons gegeben ist und dabei 2-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5,1',3'-trioxospiro[4*H*-chromen-4,2'-indan]-3-carbonitril (**2**) entsteht. Im Gegensatz dazu ergeben die Addukte **3a, b** von Acetessigsäure-ethyl- bzw. -*tert*-butylester an **1** in den <sup>13</sup>C-NMR-Aufnahmen ein weitaus komplexeres Bild, die Spektren sind mit Spiroverbindungen des Strukturtyps **2** nicht vereinbar. Aus diesem Grund wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **3a** durchgeführt, welche die in Abb. 1 wiedergegebene Propellanstruktur bewies. Für die Bildung der Inden-Propellane **3a, b** steht vorerst fest, daß der Angriff der Acetessigesterkomponente wie bei der Bildung von **2** an C-2 des Indangerüsts von **1** erfolgt. Nimmt man an, daß im Gegensatz zu **A** keine Enolisierung der Dicarbonylverbindung erfolgt, so kann aus **B** durch Donor-

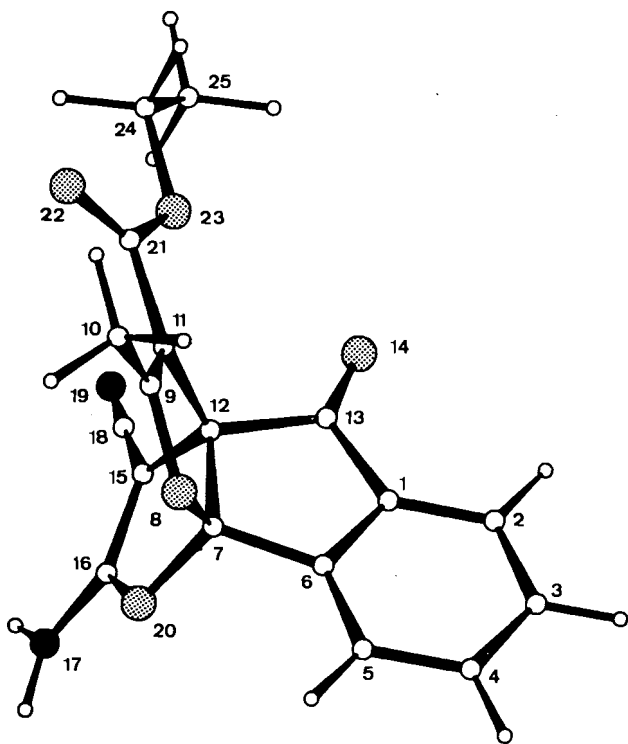
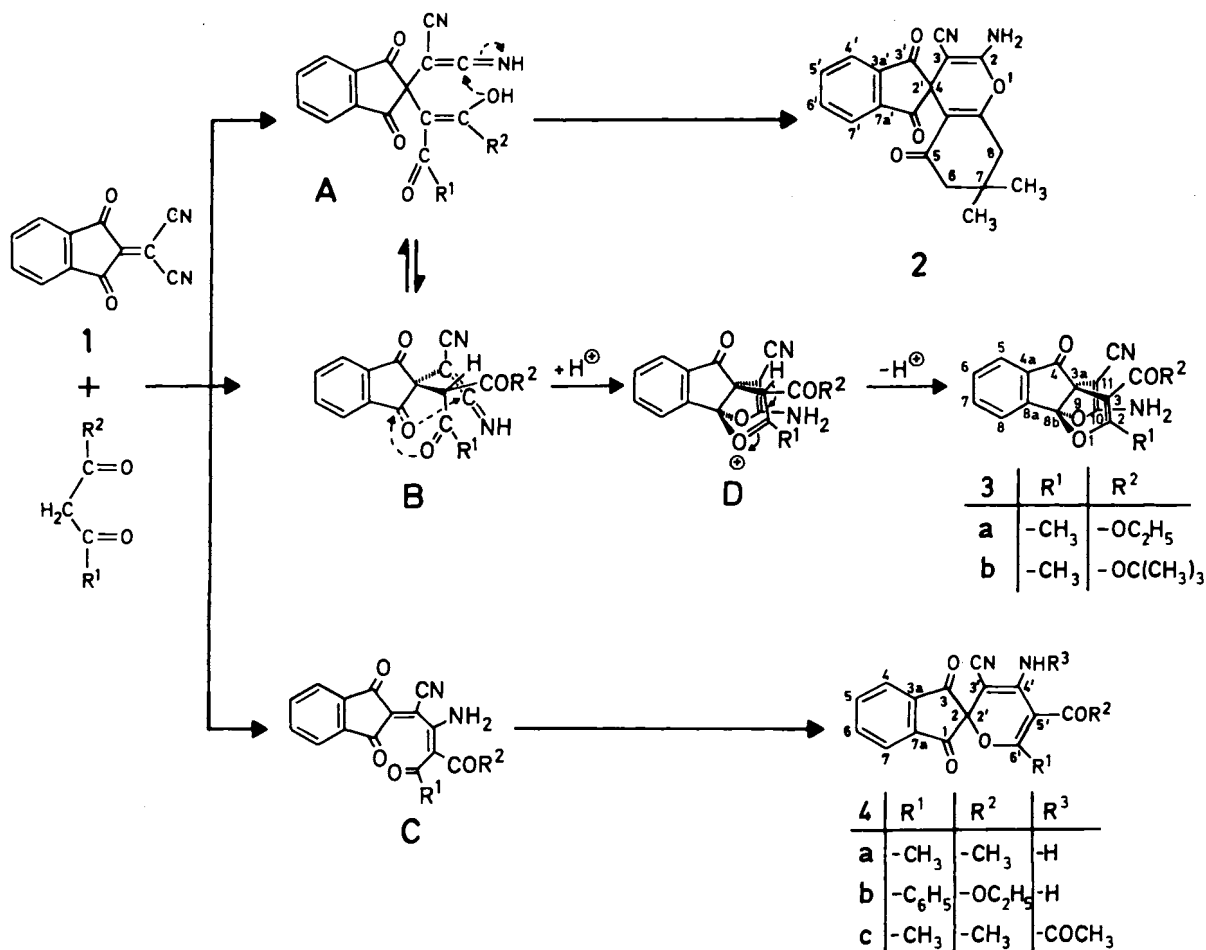


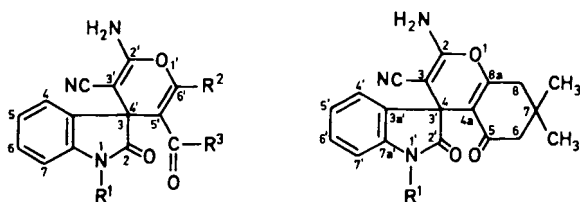
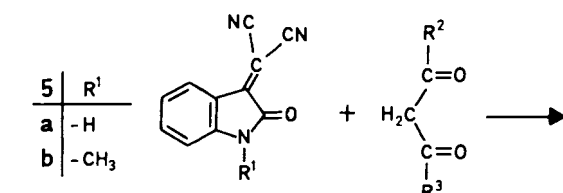
Abb. 1. Projektion der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur von **3a** mit der zur Beschreibung der Struktur verwendeten Atomnummerierung

Acceptor-Interaktion **D** gebildet werden, das nach Deprotonierung **3** liefert. Der angegebene ionische Mechanismus ist naheliegend, es sei jedoch darauf verwiesen, daß Bubenheim, Kessler und Mogendorf<sup>21)</sup> vergleichbare Bildungen von Polycyclen als [3 + 2 + 2]-Cycloaddition formulieren und auch Tsuboi, Ono und Takeda<sup>22)</sup> Dimerisierungsreaktionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen durch Cycloaddition von vier C–O-Bindungen interpretieren.

Vergleicht man schließlich die Addukte von Acetylaceton bzw. Benzoylessigester an **1** mit den beschriebenen Spiroverbindungen **2** bzw. den Inden-Propellanen **3**, so ist die relativ intensive gelbe Farbe der Addukte **4a, b** bemerkenswert. Gravierende Unterschiede im Vergleich zu **2** zeigen sich aber vor allem in den <sup>13</sup>C-NMR-Spektren, die für eine zu **2** isomere Spiro[indan-2,2'-pyran]-Struktur sprechen (vgl. spektroskopischen bzw. experimentellen Teil). Zur Bildung von **4** ist daher ein Primärangriff der Methylengruppe des eingesetzten Ketons an eine Nitrilgruppe von **1** anzunehmen, wodurch das Addukt **C** entsteht. Sogenannte Dimerisierungsreaktionen von Malononitril, Cyanessigester bzw. Cyanacetamid sind dafür vergleichbare Beispiele, die durch eine wechselseitige Reaktion der Methylengruppen an die Cyangruppe des Reaktionspartners gekennzeichnet sind<sup>23)</sup>. Für den Ringschluß zu **4** kann ein ionischer Mechanismus mit einem Angriff der enolisierten Carboxylgruppe an C-2 des Indanringes angenommen werden,

eine electrocyclische Reaktion (Hexatrien  $\rightarrow$  Cyclohexadien<sup>24–26</sup>) von **C** zu **4** ist jedoch ebenfalls denkbar.

Schließlich haben wir als Vergleichssubstanzen für <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Untersuchungen die bisher nicht beschriebenen Addukte von Acetessigsäure-ethylester, Acetessigsäure-*tert*-butylester, Acetylaceton und Dimedon an 3-(Dicyanmethyl)-2-indolon (**5a**) und 3-(Dicyanmethyl)-1-methyl-2-indolon (**5b**) dargestellt. Wie nachstehend ausgeführt, zeigen alle diese Verbindungen (**6a–f**) einheitlich die Spiro-indol-3,4'-pyran-Struktur.



6	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	-H	-CH <sub>3</sub>	-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
b	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>
c	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
d	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	-OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

6	R <sup>1</sup>
e	-H
f	-CH <sub>3</sub>

## Spektren

Neben der erwähnten Röntgenkristallstrukturanalyse von **3a** erwies sich die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie als besonders geeignet, um die verschiedenen Strukturtypen zu unterscheiden und zu definieren. Von wesentlicher Bedeutung für die Zuordnung ist jeweils das Signal des quartären C-Atoms. So finden sich bei den Spiro[indol-3,4'-pyranen] **6a–d** und den Spiro[chromen-4,3'-indolen] **6e, f** die Signale von C-3 (**6a–d**) bzw. C-4 (**6e, f**) im Bereich von 46.8–48.4 ppm. Vergleichbar dazu ist das Signal des analogen C-4-Atoms des Spiro[chromen-4,2'-indans] **2** bei 51.8 ppm. Im Gegensatz dazu findet man die Signale der zentralen C-2-Atome in **4a, b** bei 92.0 bzw. 92.9 ppm, was eindeutig auf einen gegenüber den Spiroverbindungen **2** und **6a–f** unterschiedlichen Verbindungstyp hinweist. Berücksichtigt man, daß O-Atome die Signale benachbarter C-Atome signifikant zu tieferem Feld verschieben, wird für **4a, b** das Vorliegen der Spiro[indan-2,2'-pyran]-Struktur ersichtlich. Die Lage der übrigen Signale ist für die diskutierten Strukturen eindeutig.

Von besonderem Interesse sind die Spektren der Inden-Propellane **3a, b**, charakterisiert durch die Signale zweier sp<sup>3</sup>-Atome bei 67.0 bzw. 66.4 und 118.8 bzw. 118.4 ppm. Letztere (C-8b) beziehen dabei ihre Verschiebung aus der Verknüpfung mit zwei Sauerstoffatomen<sup>27</sup>. Die Signale bei

67.0 bzw. 66.4 ppm gehören zum zweiten Brückenkopfatom (C-3a) der Propellane. Die restlichen Signale weisen in ihrer Lage überraschende Ähnlichkeit mit jenen der Verbindung **2** auf, wodurch die Zuordnung entscheidend erleichtert wird. Um diese abzusichern, sind in allen Fällen die nicht entkoppelten Spektren im Hinblick auf vorhandene Long-range-<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-Kopplungen untersucht worden. Sofern es das Lösungsverhalten der Verbindungen erlaubte, wurde durch Zugabe von D<sub>2</sub>O die Lage der zur Aminogruppe α- und β-ständigen C-Atome durch SIMPLE-Untersuchungen<sup>28</sup> verifiziert. Erwähnenswert ist die Lage des Signals jenes olefinischen C-Atoms in den Strukturen **2, 3a, b** und **6a–f**, an dem sich die Nitrilgruppe befindet<sup>29</sup>. Es erscheint sowohl beim Spiro[chromen-4,2'-indan] **2** als auch bei den Inden-Propellanen **3a, b**, den Spiro[indol-3,4'-pyranen] **6a–d** und den Spiro[chromen-4,3'-indolen] **6e, f** bei relativ hohem Feld im Bereich von 50.0–58.3 ppm.

Die Autoren danken Herrn Prof. Dr. G. Kollenz für wertvolle Hinweise und den Herren Doz. Dr. A. Hermetter und Dr. R. Schipper für die Mithilfe bei der Synthese.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte (nicht korrigiert): Schmelzpunktapparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi. – IR-Spektren: Perkin-Elmer Hitachi 200. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian 360 A und XL 200, <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL 200 (TMS als interner Standard bei allen NMR-Spektren). – UV-Spektren: Perkin-Elmer Hitachi 200. – Massenspektren (70 eV): Varian Gnom.

**2-Amino-5,6,7,8-tetrahydro-7,7-dimethyl-5,1',3'-trioxospiro[4H-chromen-4,2'-indan]-3-carbonitril (2):** Eine Lösung von 1.00 g (4.80 mmol) **1** und 0.68 g (4.85 mmol) Dimedon in 15 ml *n*-Butanol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Dann läßt man abkühlen, saugt den entstandenen Niederschlag ab und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausb. 0.50 g (30%), Schmp. 268°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2190 (CN), 1745, 1715, 1685 und 1660 (CO) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.03 (s, 6H, 2CH<sub>3</sub>), 2.20 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.60–8.07 (m, 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 25.6 (7-CH<sub>3</sub>), 30.6 (C-8), 47.0 (C-6), 50.0 (C-3), 51.8 (C-4), 108.3 (C-4a), 115.6 (CN), 121.6 (C-4', -7'), 134.7 (C-5', -6'), 138.9 (C-3a', -7a'), 158.3 (C-2), 164.6 (C-8a), 193.8 (C-5), 198.0 (C-1', C-3'). – MS:  $m/z$  (%) = 348 (19, M<sup>+</sup>), 295 (7), 309 (19), 77 (43), 69 (31), 44 (100).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (348.4) Ber. C 68.96 H 4.63 N 8.04  
Gef. C 68.83 H 4.54 N 8.14

**10-Amino-11-cyan-2-methyl-4-oxo-4H-8b,3a-[1]oxapropenoindeno[1,2-b]furan-3-carbonsäure-ethylester (3a):** Eine Lösung von 1.00 g (4.80 mmol) **1** und 0.90 g (6.92 mmol) Acetessigsäure-ethylester in 12 ml Ethanol wird 30 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend werden der noch heißen Lösung 15 ml Petrolether (Sdp. 60–80°C) zugegeben. Man läßt abkühlen, saugt ab und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausb. 1.00 g (62%) hellgelbe Kristalle vom Schmp. 190°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3350 und 3240 (NH), 1720 und 1700 (CO) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.35 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.40 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.95 und 10.60 (br. s, OH und NH<sub>2</sub>), 7.75 (m, 4H, Aromaten-H). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton):  $\delta$  = 13.2 (2-CH<sub>3</sub>), 13.4 (Ester-CH<sub>3</sub>), 52.8 (C-11), 59.4 (Ester-CH<sub>2</sub>), 67.0 (C-3a), 105.8 (C-3), 116.2 (CN), 118.8 (C-8b), 124.0 (C-5), 132.1 (C-7), 135.4 (C-4a), 136.4 (C-6), 142.0 (C-8a), 162.6 (Ester-CO),

164.4 (C-10), 165.4 (C-2), 192.2 (C-4). — MS:  $m/z$  (%) = 338 (15,  $M^+$ ), 323 (42), 277 (83), 276 (100), 265 (77), 249 (97), 172 (48).

$C_{18}H_{14}N_2O_5$  (338.3) Ber. C 63.90 H 4.17 N 8.28  
Gef. C 64.08 H 4.15 N 8.36

**Kristallstrukturbestimmung von 3a:** Hellgelbe Kristalle wurden aus Acetonitril gewonnen und die kristallographischen Daten zur Strukturbestimmung bei 98(1)K gesammelt, nachdem eine zuvor bei Raumtemperatur durchgeführte Kristallstrukturbestimmung eine Fehlordnung im Bereich der Ethylestergruppe gezeigt hatte. Raumgruppe  $P2_1cn$ ,  $a = 17.320(14)$ ,  $b = 10.266(4)$ ,  $c = 8.622(3)$  Å,  $V = 1533(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$  ( $C_{18}H_{14}N_2O_5$ ),  $d_{ber.} = 1.399$  g/cm<sup>3</sup> [berechnet aus den Raumtemperaturzellkonstanten  $a = 17.878(12)$ ,  $b = 10.543(5)$ ,  $c = 8.511(4)$  Å,  $V = 1604(1)$  Å<sup>3</sup>],  $\mu = 0.98$  cm<sup>-1</sup>.

Modifiziertes Stoe-Vierkreis-Diffraktometer mit Nonius-Tiefentemperatur-einrichtung, Mo- $K_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator ( $\lambda = 0.71069$  Å), Zelldimensionen durch Least-squares-Anpassung an die Einstellungswinkel von 21 Reflexen ( $9^\circ \leq 2\Theta \leq 14^\circ$ ), Datensammlung ( $\omega$ -Scan, Scanbreite  $2.0^\circ$ ) für alle Reflexe eines Oktanten mit  $4^\circ \leq 2\Theta \leq 50^\circ$  ( $0 \leq h \leq 20$ ,  $0 \leq k \leq 12$ ,  $0 \leq l \leq 12$ ). Periodische Nachmessung dreier Standardreflexe, deren Intensitätsschwankungen im Rahmen der Zählstatistik lagen. 1614 beobachtete, 1426 symmetrieeunabhängige und 1056 signifikante [ $|F_o| > 3.0\sigma(F_o)$ ] Reflexe. Strukturlösung durch Direkte Methoden, Verfeinerung durch "Least-squares". Die Position aller C-gebundenen Wasserstoffatome wurde aufgrund stereochemischer Plausibilität berechnet, die Positionen der beiden aciden Wasserstoffatome am Iminstickstoff N17 (H171 und H172) wurden aus einer Differenz-Fourier-Synthese bestimmt. C-, H- und O-Atome sowie die beiden aciden H-Atome wurden mit isotropen Temperaturkoeffizienten verfeinert. Für die anderen H-Atome wurde nur je ein isotroper Temperaturkoeffizient verfeinert, ihre Positionen wurden nach jedem Verfeinerungszyklus aus jenen der Kohlenstoffatome berechnet. Die Verfeinerung konvergierte bei  $R = 0.075$  (120 Parameter, 1056 Beobachtungen, Einheitsgewichte). Höchstes Maximum in einer abschließenden Differenz-Fourier-Synthese  $0.5$  eÅ<sup>-3</sup>. Die Standardabweichungen der Bindungen zwischen Nichtwasser-

stoffatomen variieren zwischen 0.01 und 0.017 Å. Verwendete Computerprogramme in Lit.<sup>30-33</sup>, Atomkoordinaten in Tab. 1.

**10-Amino-11-cyan-2-methyl-4-oxo-4H-8b,3a-[1]oxapropenoinde-  
no[1,2-b]furan-3-carbonsäure-tert-butylester (3b):** Ein Gemisch von 5.00 g (24.02 mmol) **1** und 7.90 g (49.94 mmol) Acetessigsäure-tert-butylester in 60 ml Ethanol wird unter Rückfluß bis zur Lösung erhitzt. Dann versetzt man die noch heiße Lösung bis zur Trübung mit Wasser, saugt ab und kristallisiert aus Acetonitril um. Ausb. 3.50 g (40%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 180°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3350$  und 3230 (NH), 1710 und 1700 (CO) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.60$  [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.25 (m, 4H, Aromaten-H), NH<sub>2</sub>-Signal nicht sichtbar. — <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 12.8$  (2-CH<sub>3</sub>), 26.6 (CH<sub>3</sub> in R<sup>2</sup>), 52.2 (C-11), 66.4 (C-3a), 80.2 (quart. C in R<sup>2</sup>), 106.0 (C-3), 116.1 (CN), 118.4 (C-8b), 123.0 (C-5), 123.2 (C-8), 132.0 (C-7), 134.6 (C-4a), 136.6 (C-6), 141.4 (C-8a), 161.8 (3-CO), 164.2 (C-10), 165.6 (C-2), 192.4 (C-4). — UV (Ethanol):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 nm (4.412), 325 (4.045), 405 (4.114).

$C_{20}H_{18}N_2O_5$  (366.4) Ber. C 65.57 H 4.95 N 7.65  
Gef. C 65.52 H 5.10 N 7.45

**5'-Acetyl-4'-amino-6'-methyl-1,3-dioxospiro[indan-2,2'-(2H)pyran]-3'-carbonitril (4a):** Man erhitzt eine Mischung von 1.00 g (4.80 mmol) **1** und 6 ml frisch destilliertem Acetylaceton zum Sieden, läßt langsam auf Raumtemp. abkühlen und saugt den entstandenen Niederschlag ab. Ausb. 1.10 g (74%) gelbe Kristalle vom Schmp. 220°C (Zers.). — IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3250$  (NH), 1685 und 1645 (CO) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 1.77$  (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.81 (m, 4H, Aromaten-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta = 11.9$  (CH<sub>3</sub> in R<sup>2</sup>), 26.0 (6'-CH<sub>3</sub>), 79.0 (C-3'), 92.0 (C-2), 113.2 (C-5'), 122.0 (CN), 124.3 (C-4, -7), 125.0 (C-4'), 137.2 (C-5, -6), 137.8 (C-3a, -7a), 142.0 (C-6'), 189.0 (C-1, -3), 197.0 (CO an C-5'). — UV (Aceton):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 399 nm (3.985).

$C_{17}H_{12}N_2O_4$  (308.1) Ber. C 66.23 H 3.92 N 9.09  
Gef. C 66.15 H 4.17 N 8.86

**4'-Amino-3'-cyan-1,3-dioxo-6'-phenylspiro[indan-2,2'-(2H)pyran]-5'-carbonsäure-ethylester (4b):** 1.26 g (6.05 mmol) **1** und 3.46 g (18.00 mmol) Benzoylessigsäure-ethylester werden in 15 ml *n*-Butanol eingetragen. Dann erhitzt man 5 min unter Rühren, versetzt die noch heiße Lösung mit 20 ml Petrolether (Sdp. 60–80°C) und

Tab. 1. Atomkoordinaten und isotrope  $U$ -Werte ( $\times 10^4$ , in Å<sup>2</sup>) aller frei verfeinerten Atome in der Kristallstruktur von **3a**. Least-squares-Standardabweichungen in Klammern. Der isotrope Temperaturfaktor hat die Form  $T = \exp(-8\pi^2 \cdot U_{iso} \cdot \sin^2\Theta/\lambda^2)$

	x/a	y/b	z/c	U <sub>iso</sub>
C1	10368 (5)	1857 (8)	4884 (13)	124 (18)
C2	11074 (5)	1605 (8)	4273 (12)	144 (20)
C3	11489 (5)	588 (8)	4845 (13)	153 (20)
C4	11208 (6)	-203 (8)	6024 (13)	176 (21)
C5	10491 (5)	45 (10)	6654 (14)	183 (20)
C8	10077 (5)	1074 (8)	8050 (13)	133 (18)
C7	9317 (5)	1554 (8)	6554 (13)	128 (20)
O8	9338 (3)	1974 (8)	8104 (10)	150 (14)
C9	9119 (5)	3272 (8)	8126 (13)	153 (20)
C10	9152 (6)	3858 (10)	8683 (13)	187 (22)
C11	8973 (5)	3740 (8)	6748 (12)	128 (20)
C12	9108 (5)	2720 (8)	5533 (12)	122 (18)
C13	9814 (5)	2862 (8)	4468 (12)	103 (18)
O14	9877 (3)	3634 (8)	3428 (10)	149 (14)
C15	8429 (5)	2202 (8)	4655 (13)	157 (20)
C16	8254 (5)	994 (8)	5228 (12)	129 (20)
N17	7717 (5)	140 (8)	4892 (13)	158 (17)
H171	7282(49)	360 (79)	4310 (99)	0(200)
H172	7658(89)	-664(188)	5408(215)	1044(813)
C18	8058 (5)	2766 (8)	3388 (12)	113 (18)
N19	7771 (4)	3258 (7)	2372 (12)	152 (17)
O20	8718 (4)	622 (8)	6428 (0)	135 (14)
C21	8661 (5)	5043 (9)	6457 (13)	132 (19)
O22	8355 (4)	5702 (8)	7434 (10)	182 (15)
O23	8731 (4)	5388 (8)	4992 (10)	198 (15)
C24	8447 (7)	8854 (11)	4618 (15)	331 (27)
C25	8474 (7)	6774 (12)	2931 (18)	400 (31)

Tab. 2. Experimentelle und analytische Daten der Verbindungen **6a-f**

$\underline{a}$	I Ausb.	Schmp. [°C] (Umkr. aus)	Summenformel Ber. (Molmasse)	Analyse		
				C Gef.	H H	N N
<b>a</b>	75	217 (Ethanol)	$C_{19}H_{19}N_3O_4$ (353.4)	64.58 64.81	5.42 5.36	11.89 11.57
<b>b</b>	54	215 (Zers.) (Dioxan/Wasser)	$C_{17}H_{15}N_3O_3$ (309.3)	66.01 65.70	4.89 4.88	13.58 13.41
<b>c</b>	84	186 (Zers.) (Dioxan/Wasser)	$C_{18}H_{17}N_3O_4$ (339.4)	63.71 63.78	5.05 4.88	12.38 12.37
<b>d</b>	79	216 (Zers.) (Acetonitril)	$C_{20}H_{21}N_3O_4$ (367.4)	65.38 65.62	5.76 5.63	11.44 11.38
<b>e</b>	84	250 (Zers.) (Ethanol)	$C_{19}H_{17}N_3O_3$ (335.4)	68.05 67.99	5.11 5.26	12.53 12.57
<b>f</b>	74	225 (Zers.) (Acetonitril)	$C_{20}H_{19}N_3O_3$ (349.4)	68.75 69.09	5.48 5.35	12.03 12.08

Tab. 3. Spektroskopische Daten der Verbindungen 6a–f

6	IR(KBr) [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO), δ-Werte [ppm]	<sup>13</sup> C-NMR ([D <sub>6</sub> ]DMSO) δ-Werte [ppm]
a	3470 (Indol-NH), 3280 und 3160 (NH), 2190 (CN), 1715, 1700 und 1679 (CO).	1.02 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.27 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 6.73–7.33 (m, 5H, Aromaten-H und Indol-NH), 10.32 (br. s, 2H, NH <sub>2</sub> )	16.4 (CH <sub>3</sub> in R <sup>2</sup> ), 25.3 (CH <sub>3</sub> in R <sup>3</sup> ), 47.2 (C-3), 55.1 (C-5'), 79.8 (quart. C in R <sup>3</sup> ), 104.2 (C-7), 107.9 (C-3'), 116.0 (CN), 120.2 (C-6), 122.0 (C-4), 125.4 (C-5), 132.9 (C-3a), 140.5 (C-7a), 155.8 (C-6'), 157.6 (C-2'), 162.3 (CO in R <sup>3</sup> ), 177.0 (C-2)
b	3320 und 3360 (NH), 2190 (CN), 1715, 1685 und 1645 (CO).	2.09 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.32 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.11 (s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 6.94–7.32 (m, 4H, Aromaten-H), NH <sub>2</sub> nicht sichtbar	18.4 (CH <sub>3</sub> in R <sup>2</sup> ), 25.6 (CH <sub>3</sub> in R <sup>1</sup> ), 30.6 (CH <sub>3</sub> in R <sup>3</sup> ), 48.4 (C-3), 56.0 (C-3'), 107.6 (C-7), 114.2 (C-5'), 116.8 (CN), 121.8 (C-6), 122.4 (C-4), 127.8 (C-5), 132.8 (C-3a), 142.4 (C-7a), 156.0 (C-6'), 158.4 (C-2'), 176.4 (C-2), 196.6 (CO in R <sup>3</sup> )
c	2195 (CN), 1725, 1710, 1695 und 1675 (CO).	0.71 (t, 3H, CH <sub>3</sub> ), 2.33 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.13 (s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 3.72 (q, 2H, CH <sub>2</sub> ), 6.96–7.33 (m, 4H, Aromaten-H), NH <sub>2</sub> nicht sichtbar	12.4 (CH <sub>3</sub> in R <sup>3</sup> ), 18.0 (CH <sub>3</sub> in R <sup>2</sup> ), 25.3 (CH <sub>3</sub> in R <sup>1</sup> ), 47.6 (C-3), 55.4 (C-5'), 59.6 (CH <sub>2</sub> in R <sup>3</sup> ), 103.6 (C-7), 107.4 (C-3'), 116.6 (CN), 121.6 (C-6), 122.2 (C-4), 127.8 (C-5), 132.8 (C-3a), 142.4 (C-7a), 158.0 (C-2', C-6'), 163.6 (CO in R <sup>3</sup> ), 176.2 (C-2)
d	3410 und 3320 (NH), 2195 (CN), 1735, 1700, 1680 und 1640 (CO).	0.96 (s, 9H, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 2.28 (s, 3H, CH <sub>3</sub> ), 3.12 (s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 7.00–7.39 (m, 4H, Aromaten-H), NH <sub>2</sub> nicht sichtbar	16.8 (CH <sub>3</sub> in R <sup>2</sup> ), 24.6 (CH <sub>3</sub> in R <sup>1</sup> ), 25.5 (CH <sub>3</sub> in R <sup>3</sup> ), 46.8 (C-3), 58.6 (C-5'), 79.2 (quart. C in R <sup>3</sup> ), 103.7 (C-7), 106.6 (C-3'), 115.6 (CN), 121.1 (C-6), 121.6 (C-4), 127.2 (C-5), 132.0 (C-3a), 141.7 (C-7a), 156.0 (C-6'), 157.5 (C-2'), 162.0 (CO in R <sup>3</sup> ), 175.2 (C-2)
e	3370 und 3310 (NH), 2190 (CN), 1720, 1680 und 1655 (CO).	1.02 und 1.05 (je ein s, je 3H, CH <sub>3</sub> an C-7), 2.15 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.58 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 6.76–7.27 (m, 5H, Aromaten-H und Indol-NH), 10.38 (br. s, 2H, NH <sub>2</sub> )	24.7 (C-7), 25.4 (CH <sub>3</sub> an C-7), 29.8 (C-8), 44.7 (C-6), 48.0 (C-4), 55.4 (C-3), 107.2 (C-7'), 108.6 (C-4a), 115.2 (CN), 119.6 (C-6'), 121.0 (C-4'), 126.1 (C-5'), 134.0 (C-3a'), 139.8 (C-7a'), 156.6 (C-8a), 162.7 (C-2), 176.0 (C-2'), 192.8 (C-5)
f	3360 und 3300 (NH), 2195 (CN), 1705, 1685 und 1665 (CO).	1.00 und 1.03 (je ein s, je 3H, CH <sub>3</sub> an C-7), 2.12 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 2.58 (s, 2H, CH <sub>2</sub> ), 3.15 (s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ), 6.93–7.35 (m, 4H, Aromaten-H), NH <sub>2</sub> nicht sichtbar	24.4 (C-7), 25.2 (N-CH <sub>3</sub> ), 25.8 (CH <sub>3</sub> an C-7), 30.2 (C-8), 44.8 (C-6), 48.2 (C-4), 55.4 (C-3), 106.4 (C-7'), 109.0 (C-4a), 115.6 (CN), 120.8 (C-6'), 121.0 (C-4'), 126.8 (C-5'), 131.8 (C-3a'), 141.7 (C-7a'), 157.2 (C-8a), 162.8 (C-2), 175.0 (C-2'), 193.2 (C-5)

saugt nach Abkühlen auf Raumtemp. ab. Aus Dioxan/Petrolether 0.20 g (8%) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 200°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3260 (NH), 1725, 1695 und 1655 (CO) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 1.13 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.22 (q, 2H, CH<sub>2</sub>), 7.46 (m, 4H, Aromaten-H), 7.82 (m, 5H, Aromaten-H), 10.43 (br. s, 2H, NH<sub>2</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H):  $\delta$  = 78.4 (C-3'), 92.9 (C-2), 112.0 (C-4'), 124.0 (C-4, -7), 126.0 (C-3' in R<sup>1</sup>), 126.2 (C-4'), 127.0 (C-2' in R<sup>1</sup>), 128.2 (C-4' in R<sup>1</sup>), 137.0 (C-5, C-6), 137.6 (C-3a, -7a), 142.1 (C-1' in R<sup>1</sup>), 163.0 (CO in R<sup>2</sup>), 189.0 (C-1, -3), C-6' und CN maskiert. – UV (Aceton):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 410 nm (4.070).

C<sub>23</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (400.4) Ber. C 68.99 H 4.03 N 7.00  
Gef. C 68.34 H 4.25 N 6.63

5'-Acetyl-4'-(acetylamino)-6'-methyl-1,3-dioxospiro[indan-2,2'-[2H]pyran]-3'-carbonitril (4c): Eine Lösung von 1.00 g (3.25 mmol) 3a in 12 ml Eisessig wird 15 min unter Rückfluß erhitzt. Anschließend läßt man auf Raumtemp. abkühlen, saugt ab und kristallisiert aus Ethanol um. Ausb. 0.90 g (79%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 200°C (Zers.). – IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3210 und 3140 (NH), 2225 (CN), 1775, 1755, 1745 und 1725 (CO) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 2.23 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.46 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.14 (m, 4H, Aromaten-H), 14.73 (br. s, 1H, NH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta$  = 11.9 (6'-CH<sub>3</sub>), 17.6 (NCOCH<sub>3</sub>), 28.0 (CH<sub>3</sub> in R<sup>2</sup>), 76.8 (C-3'), 91.6 (C-2), 112.1 (C-5'), 120.4 (CN), 122.4 (C-4, -7), 127.0 (C-4'), 135.8 (C-5, -6), 136.4 (C-6'), 137.5 (C-3a, -7a), 168.0 (NCO), 189.4 (C-1, -3), 189.6 (5'-CO). – MS: *m/z* (%) = 350 (6, M<sup>+</sup>), 309 (19), 308 (88), 293 (13), 104 (19), 76 (21), 60 (13), 45 (18), 43 (100).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (350.3) Ber. C 65.14 H 4.03 N 8.00  
Gef. C 65.08 H 4.17 N 7.92

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der von den 3-(Dicyanmethyl)-2-indolonen 5a, b abgeleiteten Spiroverbindungen 6a–f: Eine Lösung von 10.00 mmol 5a oder 5b und 11.00 mmol 1,3-Dicarbonylverbindung in 30 ml Ethanol wird bei Raumtemp. gerührt. Dann setzt man 0.5 ml Piperidin zu, rührt noch etwa 1 h, saugt ab und kristallisiert um (experimentelle und spektroskopische Daten: Tab. 2 und 3).

#### CAS-Registry-Nummern

1: 16954-74-8 / 2: 119771-42-5 / 3a: 119771-43-6 / 3b: 119771-44-7 / 4a: 119771-45-8 / 4b: 119771-46-9 / 4c: 119771-47-0 / 5a: 6623-89-8 / 5b: 39081-26-0 / 6a: 119771-48-1 / 6b: 119787-56-3 / 6c: 119771-49-2 / 6d: 119771-50-5 / 6e: 119771-51-6 / 6f: 119787-57-4 / AcCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et: 141-97-9 / (Ac)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>: 123-54-6 / PhCOCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Et: 94-02-0 / AcCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>tBu: 1694-31-1 / Dimedon: 126-81-8

<sup>1</sup> LXXXI. Mitteilung: H. Junek, M. Klade, *Dyes Pigments* **9** (1988) 393.

<sup>2</sup> H. Junek, H. Sterk, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 4309.

<sup>3</sup> S. Chatterjee, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 725; *Science* **157** (1967) 314.

<sup>4</sup> H. Sterk, H. Junek, *Tetrahedron* **26** (1970) 5361.

<sup>5</sup> H. Aigner, H. Junek, H. Sterk, *Monatsh. Chem.* **101** (1970) 1145.

<sup>6</sup> H. Junek, H. Aiger, H. Fischer-Colbrie, *Monatsh. Chem.* **103** (1972) 639.

<sup>7</sup> H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, H. Junek, *Monatsh. Chem.* **106** (1975) 742.

<sup>8</sup> H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 2993.

<sup>9</sup> H. Junek, H. Fischer-Colbrie, A. Hermetter, *Z. Naturforsch., Teil B*, **32** (1977) 898.

- <sup>10)</sup> Lonza AG (H. Junek, H. Fischer-Colbrie, Erf.), OE-Pat. 331 234 (1976), Brit. Pat. 1416017 (1974), Brit. Pat. 1458956 (1975), French Dem. 2274033 (1976) [*Chem. Abstr.* **85** (1976) 94128], D.O.S. 2431355 (1975) [*Chem. Abstr.* **83** (1975) 12214], D.O.S. 2429424 (1975) [*Chem. Abstr.* **82** (1975) 170480].
- <sup>11)</sup> N. Martin, C. Pascual, C. Seoane, J. L. Soto, *Heterocycles* **26** (1987) 2811.
- <sup>12)</sup> G. E. H., Elgemeie, A. K. M. Gohar, H. A. Regaila, H. A. El-Fahham, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **321** (1988) 131.
- <sup>13)</sup> K. Higashiyama, H. Otomasu, *Chem. Pharm. Bull.* **28** (1980) 648.
- <sup>14)</sup> K. C. Joshi, R. Jain, P. Chand, *Heterocycles* **23** (1985) 957.
- <sup>15)</sup> K. C. Joshi, R. Jain, K. Sharma, S. K. Bhattachaya, R. K. Goel, *J. Indian Chem. Soc.* **65** (1988) 202.
- <sup>16)</sup> T. Fujimaki, H. Otomasu, *Chem. Pharm. Bull.* **30** (1982) 1215.
- <sup>17)</sup> A. Schönberg, E. Singer, *Chem. Ber.* **104** (1971) 160.
- <sup>18)</sup> A. Schönberg, E. Singer, B. Eschenhof, G.-A. Hoyer, *Chem. Ber.* **111** (1978) 3058.
- <sup>19)</sup> R. R. Schmidt, K. Vogt, *Synthesis* **1983**, 799.
- <sup>20)</sup> H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie, *Angew. Chem.* **86** (1974) 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 343.
- <sup>21)</sup> H. G. Aurich, O. Bubenheim, W. Kessler, K.-D. Mogendorf, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 4997.
- <sup>22)</sup> S. Tsuboi, T. Ono, A. Takeda, *Heterocycles* **24** (1986) 2007.
- <sup>23)</sup> M. Mittelbach, H. Sterk, H. Junek, H. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **1987**, 1131.
- <sup>24)</sup> R. Hug, N. J. Hansen, H. Schmid, *Chimia* **23** (1969) 108.
- <sup>25)</sup> A. Roedig, H. A. Renk, V. Schaal, D. Scheutzow, *Chem. Ber.* **107** (1974) 1136.
- <sup>26)</sup> W. Strohmeier, E. Eder, *Z. Naturforsch., Teil B*, **29** (1974) 282.
- <sup>27)</sup> G. Kollenz, W. Ott, E. Ziegler, E.-M. Peters, K. Peters, H. G. v. Schnering, V. Formáček, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 1137.
- <sup>28)</sup> J. Reuben, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 6180.
- <sup>29)</sup> W. Bremser, B. Franke, H. Wagner, *Chemical Shift Ranges in NMR Spectroscopy*, Verlag Chemie, Weinheim 1982.
- <sup>30)</sup> G. M. Sheldrick, SHELX-76, *Program for Crystal Structure Determinations*, Univ. of Cambridge, 1976.
- <sup>31)</sup> S. Motherwell, PLUTO, *Program for Plotting Molecular and Crystal Structures*, Cambridge Crystallographic Data Centre, England, 1976.
- <sup>32)</sup> G. M. Sheldrick, *Program SHELXS-86*, Univ. Göttingen, 1986.
- <sup>33)</sup> Weitere Angaben zur Kristallstruktur von **3a** (Bindungslängen, Bindungswinkel und Atomkoordinaten der berechneten Wasserstoffatome) sind vom Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53787, der Autorennamen und des Literaturzitates erhältlich.

[22/89]