

Die Konfigurationswechselwirkung umfasste sechzehn einfach angeregte Konfigurationen. Die Details der hier benutzten Methode wurden bereits früher beschrieben [7].

5. Diskussion. – In Fig. 2 sind die berechneten Übergangsenergien und Quadrate der Oszillatorenstärken unter Angabe der Polarisationsrichtung zusammen mit dem gemessenen Extinktionskoeffizienten eingetragen. Man erkennt, dass die Rechnung die richtige Sequenz der Übergänge liefert. Unter Annahme dieser Zuordnung werden in der Tabelle die experimentellen und theoretischen $\Delta\mu$ -Werte verglichen.

Das Vorzeichen der Dipolmomentänderung wird für die Übergänge I, II und IV von der Theorie richtig wiedergegeben, bei Übergang III liefert sie eine sehr kleine Änderung mit entgegengesetztem Vorzeichen. Die Grösse der Dipolmomentabnahme beim Übergang in den Zustand I wird allerdings von der Theorie wesentlich zu gross vorausgesagt. Die Umkehr der Richtung des Dipolmomentes wird aber vom Experiment bestätigt. Man darf somit hoffen, dass SCF-PPP-Rechnungen auch bei anderen nicht alternierenden Kohlenwasserstoffen zumindest qualitativ zutreffende Voraussetzungen über die Ladungsverteilung in angeregten Zuständen liefern.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Heilbronner & J. N. Murrell, Mol. Physics, 6, 1 (1963); J. Koutecký, P. Hochmann & J. Michl, J. chem. Physics 40, 2439 (1964); R. Zahradník, Fortschr. chem. Forsch. 10, 1 (1968).
- [2] H. Sauter & A. C. Albrecht, Chem. Phys. Letters 2, 8 (1968).
- [3] E. Heilbronner, J. P. Weber, J. Michl & R. Zahradník, Theoret. chim. Acta 6, 141 (1966).
- [4] R. Zahradník in «Non-benzenoid Aromatics», Herausgeber P. Snyder, Academic Press, New York, in Vorbereitung.
- [5] H. Labhart, Chimia 15, 20 (1961).
- [6] W. Liptay, Z. Naturforsch. 20a, 272 (1965).
- [7] P. Hochmann, R. Zahradník & V. Kvasnicka, Coll. czechoslov. chem. Commun. 33, 3478 (1968).

92. Synthese von 2-Methyl-3-amino-inden-1-onen

von S. Allisson, P. Hunziker und P. Lüthi

Forschungsinstitut Dr. A. Wander AG, Bern

(9. IV. 70)

Summary. 2-methyl-2,3-dibromo-indan-1-ones II reacted with primary or secondary amines yield the corresponding inden-1-ones with a basic substituent in position 3 (IV). These compounds possess indicator properties, but are stable over longer periods only as perchlorates.

Die bei der Synthese von in 2-Stellung substituierten 2-Amino- und 3-Amino-indan-1-onen intermediär auftretenden Indenone [1] zeigen *in vitro* ein breites bakteriostatisches und fungistatisches Spektrum. Unter Einwirkung von Licht und Sauerstoff polymerisieren sich diese Verbindungen jedoch rasch und büssen dabei an Aktivität ein. Wir hofften, durch Einführung basischer Reste in 3-Stellung zu stabileren Enaminketonen unter Erhaltung der antibakteriellen Eigenschaften¹⁾ zu ge-

¹⁾ Bei acyclischen Enaminketonen wurden schon wiederholt antibakterielle Wirkungen festgestellt [2].

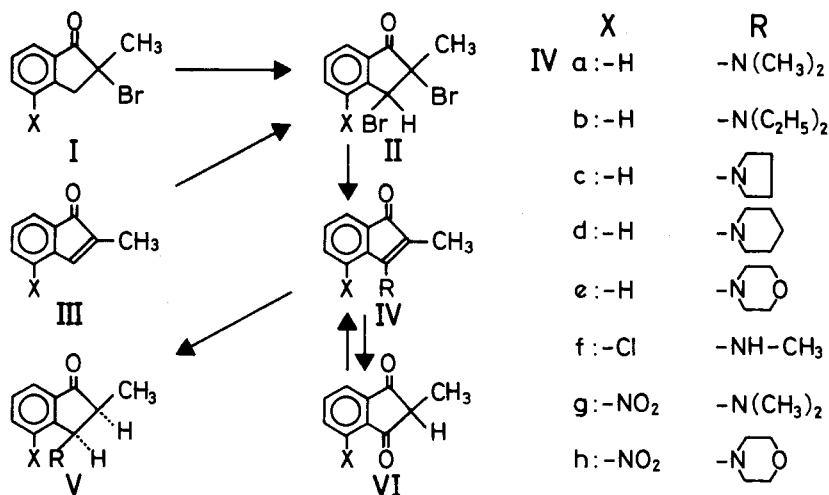
langen. Im folgenden wird über die Herstellung einiger 2-Methyl-3-amino-inden-1-one berichtet.

Durch Photobromierung von 2-Methyl-2-brom-indan-1-onen I [1] oder nach Addition von Brom an die α,β -ungesättigten Ketone III erhielt man die 2-Methyl-2,3-dibrom-indan-1-one II. Die weitere Umsetzung mit offenen oder cyclischen Aminen führte zu den Enaminketonen IV. IVe konnte auch aus 2-Methyl-indan-1,3-dion (VI, X = H) und Morpholin nach einem abgeänderten, von *Freimanis* angegebenen Verfahren [3] [4] erhalten werden. Die Umsetzung von 2-Methyl-indan-1,3-dionen mit primären Aminen führte nicht zum Ziel.

Zum Strukturbeweis wurde IVa an Palladium-Calciumcarbonat zum 2-Methyl-3-dimethylamino-indan-1-on (V, X = H) hydriert, das identisch war mit dem durch Anlagerung von Dimethylamin an 2-Methyl-inden-1-on (III, X = H) erhaltenen Produkt [1].

Die 2-Methyl-3-amino-inden-1-one IV waren nur als Perchlorate über längere Zeit haltbar. Die freien Basen, die in dunkelrot bis orange gefärbten Nadeln kristallisierten, wurden durch Luftsauerstoff oder auch durch Hydrolyse mit alkoholischer Salzsäure in die entsprechenden 2-Methyl-indan-1,3-dione VI umgewandelt. Sie zeigten in alkoholhaltigem Wasser während einer beschränkten Zeit (irreversible Veränderung) Indikatoreigenschaften (sauer farblos, alkalisch rot).

Die Mesomerieverhältnisse und damit der Ort der Protonierung dieser vinylogenen Amide konnten nicht eindeutig abgeklärt werden. Die CO-Banden der Basen lagen

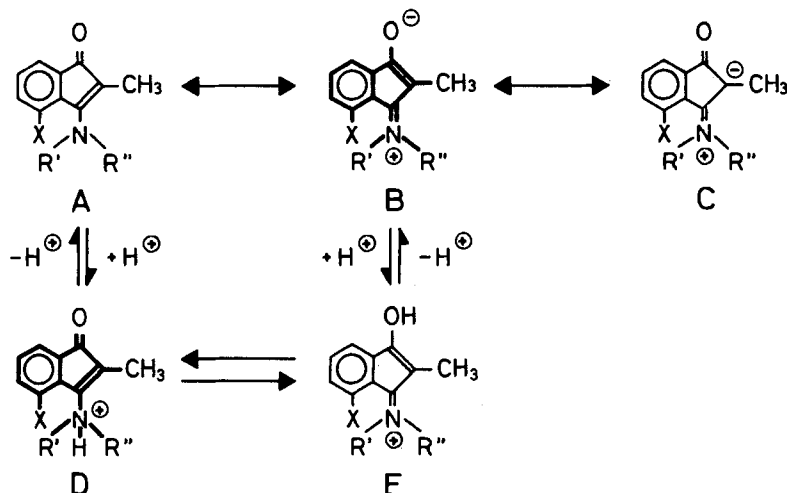


sowohl in Lösung (CCl₄) als auch in festem Zustand (KBr) bei 1665–1675 cm⁻¹. Dies spricht gegen die *Enonamin*- und *Ketimin*-Struktur A bzw. C und zeigt, dass die freie Base eher in der *Enolimin*-Struktur B vorliegt²⁾.

Damit stimmt überein, dass im NMR.-Spektrum der Verbindung IVa das Signal der N-Methylprotonen bei verhältnismässig tiefer Feldstärke (3,30 ppm) erscheint, was auf ein positiviertes Stickstoffatom schliessen lässt. Die IR.-Spektren (KBr) der

²⁾ Vgl. hierzu die Diskussion über Mesomerie- und Tautomerieverhältnisse bei offenen Enaminketonen [5] [6].

Perchlorate dagegen zeigen eine starke Bande bei 1725–1735 cm^{-1} ; beim Protonieren der Base nimmt wahrscheinlich der Doppelbindungscharakter der Ketongruppe zu. Das Protonierungsgleichgewicht könnte demnach wie folgt dargestellt werden, wobei die fett gedruckten Formeln die Grenzzustände darstellen, deren Anteil überwiegen dürfte:



Experimenteller Teil

Allgemeines. – Herrn *M. Piveri* danken wir für seine experimentelle Mitarbeit. Die Analysen wurden in unserem mikroanalytischen Laboratorium (Hr. *A. Egli*) ausgeführt. – Die Smp. wurden auf dem *Kofler*-Block bestimmt. – Die Aufnahmen und Interpretationen der Spektren verdanken wir Herrn Dr. *W. Michaelis*. NMR.-Spektren wurden in CDCl_3 oder $\text{D}_2\text{O}/\text{Aceton}$ (interner Standard Tetramethylsilan) mit einem *Varian*-Kernresonanzspektrographen A-60 A, IR.-Spektren auf einem *Perkin-Elmer*-Gerät PE 21 aufgenommen. – Die dünnschichtchromatographischen Untersuchungen verdanken wir Herrn *R. Gauch*; als System dienten Kieselgel HF und Chf-Cyclohexan-Diäthylamin (5:4:1). – *Lösungsmittelabkürzungen*: Ae = Äther, Pe = Petroläther, Alk = 99-proz. Äthanol, Me = Methanol, Chf = Chloroform.

2-Methyl-2,3-dibrom-indan-1-on (II, X=H). – *Methode A*: 10,0 g (0,07 Mol) 2-Methyl-inden-1-on, gelöst in 170 ml Eisessig, wurden bei 70° tropfenweise mit 11,2 g (0,07 Mol) Brom versetzt. Nach dem Abdampfen im Vakuum wurde der Rückstand in Ae aufgenommen, durch Alox-I (neutral) filtriert und eingeeignet: 19,3 g (91% d. Th.) gelb-rötliches Öl, Sdp. 128–132°/2 Torr.

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{O}$ (304,0) Ber. C 39,5 H 2,6 Br 52,6% Gef. C 39,8 H 2,8 Br 52,4%

Methode B: Eine Lösung von 50,0 g (0,22 Mol) 2-Methyl-2-brom-indan-1-on in 500 ml Chf wurde unter Belichten mit 4 Spotlampen zu 150 W tropfenweise mit 36,0 g (0,22 Mol) Brom versetzt. Nach beendeter Reaktion dampfte man ab und destillierte den rotbraunen Rückstand im Vakuum: 65,2 g (97%) gelb-rötliches Öl.

Analog Methode B wurden II mit X=Cl bzw. NO_2 erhalten:

2-Methyl-2,3-dibrom-4-chlor-indan-1-on (II, X=Cl): Aus Ae-Pe hellgelbe Nadeln, Smp. 83–85° (91%).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2\text{ClO}$ Ber. C 35,4 H 2,1 Br 47,2 Cl 10,5 O 4,7%
(338,4) Gef. „ 35,4 „ 2,1 „ 47,5 „ 10,0 „ 4,9%

2-Methyl-2,3-dibrom-4-nitro-indan-1-on (II, X= NO_2): Bromierung in CCl_4 . Aus Alk gelb-grünliche Prismen, Smp. 79–80° (76%).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}_2\text{NO}_3$ Ber. C 34,4 H 2,0 Br 45,8 N 4,0%
(349,0) Gef. „ 34,1 „ 2,0 „ 45,6 „ 3,8%

2-Methyl-3-dimethylamino-inden-1-on (IVa), aus II (X=H): Ein Gemisch aus 20,0 g (0,066 Mol) 2-Methyl-2,3-dibrom-indan-1-on, 160 ml Me und 9,2 g (0,20 Mol) Dimethylamin wurde 45 Min. unter Rückfluss gekocht. Nach Einengen wurde mit Wasser versetzt, mit Ae ausgeschüttelt und über Na₂CO₃ getrocknet. Aus Ae-Pe erhielt man 10,1 g (82%) dunkelrote Prismen, Smp. 102–103°. NMR.: Singl. 1,98 ppm (\geq C-CH₃), 3,30 ppm (N(CH₃)₂); IR. (KBr): 1665 cm⁻¹ (CO).

C₁₂H₁₃NO (187,2) Ber. C 77,0 H 7,0 N 7,5 O 8,5% Gef. C 76,9 H 7,0 N 7,5 O 8,8%

IVa-Perchlorat: Aus IVa mit 70-proz. Perchlorsäure in Ae-Alk. Farblose Kristalle, Smp. 214°. IR. (KBr): 1725 cm⁻¹ (CO).

C ₁₂ H ₁₄ ClNO ₅	Ber. C 50,1	H 4,9	Cl 12,3	O 27,8%
(287,7)	Gef. ,, 49,9	,, 4,9	,, 12,3	,, 28,0%

In gleichen Ansätzen wurden analog IVb–IVd erhalten:

2-Methyl-3-diäthylamino-inden-1-on (IVb): Aus Ae-Pe weinrote Prismen, Smp. 58–59° (74%); IR. (KBr): 1650 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₇NO (215,3) Ber. C 78,1 H 8,0 N 6,5 O 7,4% Gef. C 78,2 H 8,2 N 6,5 O 7,6%

2-Methyl-3-pyrrolidino-inden-1-on (IVc): Aus Aceton dunkelrote Kristalle, Smp. 182–183° (88%).

C₁₄H₁₅NO (213,2) Ber. C 78,8 H 7,1 N 6,6% Gef. C 78,8 H 6,9 N 6,4%

2-Methyl-3-piperidino-inden-1-on (IVd): Aus Ae-Pe ziegelrote Kristalle, Smp. 100–101° (90%); IR. (KBr): 1665 cm⁻¹ (CO).

C₁₅H₁₇NO (227,3) Ber. C 79,3 H 7,5 N 6,2% Gef. C 78,9 H 7,5 N 6,3%

IVd-Perchlorat: Farblose Kristalle; Smp. 240–242° (Zers.) NMR.: Singl. 1,38 ppm (\geq C-CH₃).

C ₁₅ H ₁₈ ClNO ₅	Ber. C 54,9	H 5,5	Cl 10,8	N 4,3%
(327,7)	Gef. ,, 54,8	,, 5,5	,, 10,7	,, 4,4%

2-Methyl-3-morpholino-inden-1-on (IVe). – a) Aus II (X=H): Rote Kristalle aus Ae-Pe, Smp. 122–124° (73%); IR. (KBr): 1660 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₅NO₂ (229,3) Ber. C 73,3 H 6,6 N 6,1% Gef. C 73,5 H 6,3 N 6,1%

IVe-Perchlorat: Farblose Kristalle, Smp. 184–185°; IR. (KBr): 1735 cm⁻¹ (CO).

C ₁₄ H ₁₆ ClNO ₆	Ber. C 51,0	H 4,9	Cl 10,7	O 29,1%
(329,7)	Gef. ,, 50,9	,, 4,8	,, 11,0	,, 28,8%

b) Aus VI (X=H)³: 16,0 g (0,1 Mol) 2-Methyl-indan-1,3-dion, 26,1 g (0,3 Mol) Morpholin und 0,2 g *p*-Toluolsulfonsäure wurden in 150 ml Toluol so lange gekocht, bis sich im Wasserabscheider 1,8 ml H₂O abgeschieden hatte. Man dampfte ab, verteilte den Rückstand zwischen Wasser und Ae und engte die getrockneten Ae-Auszüge ein. Aus Ae erhielt man 8,8 g (40%) rote Kristalle, Smp. 120–122°, die nach Smp. und Misch-Smp. mit IVe identisch waren.

2-Methyl-3-methylamino-4-chlor-inden-1-on (IVf): Aus 4,5 g (0,015 Mol) II (X=Cl) wurden 0,56 g (18%) orange-rote Nadeln vom Smp. 145–146° (Ae-Pe) erhalten.

C ₁₁ H ₁₀ ClNO	Ber. C 63,6	H 4,8	Cl 17,0	N 6,7%
(207,7)	Gef. ,, 63,6	,, 4,8	,, 17,2	,, 6,9%

2-Methyl-3-dimethylamino-4-nitro-inden-1-on (IVg): Aus 3,5 g (0,011 Mol) II (X=NO₂) erhielt man 0,1 g (5%) rotviolette Kristalle vom Smp. 108–110° (Ae-Pe).

C ₁₂ H ₁₂ N ₂ O ₃	Ber. C 62,1	H 5,2	N 12,1	O 20,7%
(232,2)	Gef. ,, 62,3	,, 5,4	,, 12,1	,, 20,5%

2-Methyl-3-morpholino-4-nitro-inden-1-on (IVh): Aus 3,5 g (0,011 Mol) II (X=NO₂) 0,22 g (8%) weinrote Prismen vom Smp. 160–161° (Ae).

C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₄	Ber. C 61,3	H 5,1	N 10,2	O 23,3%
(274,3)	Gef. ,, 61,6	,, 5,1	,, 10,4	,, 23,1%

2-Methyl-3-dimethylamino-indan-1-on-HCl [V, X=H, R = -N(CH₃)₂] aus IVa: 1 g 2-Methyl-3-dimethylamino-inden-1-on (IVa) wurde in 100 ml Essigester mit 0,1 g 10-proz. Pd-CaCO₃ bei 20°

³) Methode vgl. [4] [5].

Normaldruck hydriert. Man filterte und dampfte ab. Nach Zusatz von alkoholischer Salzsäure und erneutem Abdampfen erhielt man aus Isopropanol-Ae 1,1 g (92%) farblose Prismen, Smp. 159–160°, die nach Misch-Smp., IR.- und NMR.-Spektrum identisch waren mit 2-Methyl-3-dimethylamino-indan-1-on-HCl [1].

$C_{12}H_{18}ClNO$	Ber. C 63,8	H 7,1	Cl 15,7	N 6,2%
(225,7)	Gef. „ 63,9	„ 7,2	„ 15,4	„ 6,2%

2-Methyl-indan-1,3-dion (VI, X=H) aus IVa: 1 g 2-Methyl-3-dimethylamino-inden-1-on (IVa) wurde mit 40 ml alkoholischer Salzsäure 24 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdampfen wurde mit Wasser versetzt und das ausgeschiedene Kristallinat abgenutscht. Aus Isopropanol 0,7 g (82%) farblose Nadeln, Smp. 84–85°, die nach Misch-Smp. und IR.-Spektrum identisch waren mit 2-Methyl-indan-1,3-dion.

$C_{10}H_8O_2$ (160,1)	Ber. C 75,0	H 5,0	O 20,0%	Gef. C 74,7	H 5,1	O 19,9%
------------------------	-------------	-------	---------	-------------	-------	---------

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. Allisson, J. Büchi & W. Michaelis, *Helv.* **49**, 891 (1966).
 [2] G. Domschke & H. Oelmann, *DDR* 62321 (1967); *Monsanto*, US Patent 3428633 (1966) [Derwent 0036320 (19.12.66); *Chem. Abstr.* **70**, 106373 (1969)].
 [3] J. Freimanis, V. Nakele & G. Vanags, *Latw. PSR. Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **75–78** (1967) [*Chem. Abstr.* **67**, 73405 (1967)].
 [4] J. Freimanis, *Latw. PSR. Zinat. Akad. Vestis, Kim. Ser.* **83–88** (1967) [*Chem. Abstr.* **67**, 73405 (1967)].
 [5] N. J. Leonard & J. A. Adamcik, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 595 (1969).
 [6] G. H. Alt & A. J. Speziale, *J. org. Chemistry* **30**, 1407 (1965); C. A. Grob & H. J. Wilkens, *Helv.* **50**, 725 (1967).

93. The electron spin resonance spectrum of the triphenylsilyl radical formed by the X-irradiation of monocrystalline triphenylsilane

by M. Geoffroy and E. A. C. Lucken

Institut de Chimie Physique, Ecole de Chimie de l'Université, 1211 Genève 4

(11. IV. 70)

Summary. The electron spin resonance spectrum of X-irradiated monocrystalline triphenylsilane has been studied at room temperature. The main radical species present is the triphenylsilyl radical, formed both as isolated radicals and pair-wise trapped radicals. For the radical pairs the analysis of the dipole coupling tensor indicates an inter-radical distance of 7.36 Å. The ^{29}Si hyperfine tensor has been determined, and the values discussed in terms of the electronic structure of the triphenylsilyl radical.

Introduction. The electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of free radicals in which the unpaired electron is essentially located in a valence orbital of a carbon atom have been extensively studied and the values of the hyperfine coupling constants arising from the various magnetic nuclei associated with these species are on the whole well-understood [1]. Similar information concerned with radicals centered on silicon atoms in analogous compounds is much less abundant [2] [3] although the availability of such data covering a wide range of silicon compounds would undoubtedly cast much light on the problem of the electronic structure of compounds of such second row elements. We report here the EPR. spectrum of