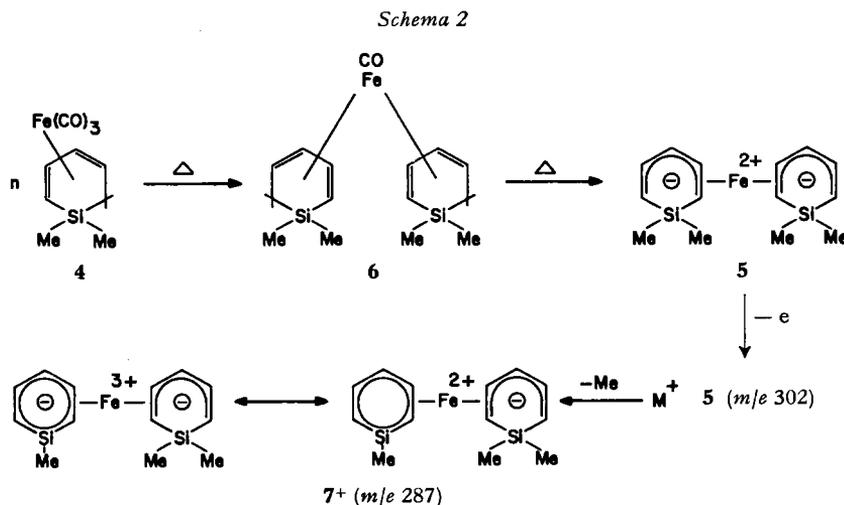


Fragment-Ionen mit  $m/e$ -Werten  $> 264$  ( $M^+$ ) werden bei  $m/e$  302 ( $\sim 5$ ) und  $m/e$  287 ( $\sim 5$ ) registriert. Beim Teilchen mit  $m/e$  302 handelt es sich mit hoher Wahrscheinlichkeit um das Molekel-Ion des Bis(1,1-dimethyl-1-silacyclohexadienyl)eisens (5) (Mol. Gew.: Ber. 302, 0609, Gef. 302, 0608), das durch thermische Zersetzung von 4 – wahrscheinlich über die Stufe 6 – gebildet wird.

$M^+$  5 geht durch Abspaltung von Methyl (Stabilisierung!) in 7 über (Mol.-Gew.: Ber. 287,0375, Gef. 287,0374).



#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) W. Fink, *Helv.* 57, 167 (1974); b) J. C. Brunet & N. Demey, *Ann. Chim.* 8, 123 (1973).  
 [2] J. C. Brunet, B. Resibois & J. Bertrand, *Bull. Soc. chim. France* 1969, 3424.  
 [3] G. Märkl & P. L. Merz, *Tetrahedron Letters* 1971, 1303.  
 [4] R. Benkeser & R. F. Cunico, *J. organometal. Chemistry* 4, 284 (1965).

## 130. Neuartige Merocyanine vom Typ des «Bindons»

von Dieter Schelz

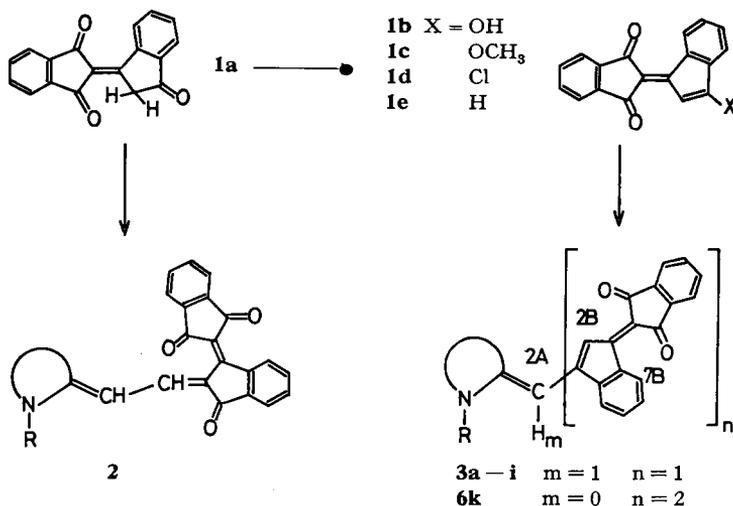
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(20. III. 75)

**Summary.** The title compounds (new type of merocyanines) were obtained from the reaction of heterocyclic enamines with indan-1,3-dione, biindantrione, 2-(3-methoxy-inden-1-yliden)-indan-1,3-dione, or 2-(3-chloro-inden-1-yliden)-indan-1,3-dione respectively. The enamines were obtained from the corresponding quaternary salts and reacted *in situ*.

Vom  $[\Delta^{1,2}$ -Biindan]-1',3,3'-trion («Bindon») lassen sich zwei prinzipiell verschiedene Typen von Merocyaninen (**2** und **3**) ableiten, wobei **2** der Ketoform **1a**, **3** der Enolform **1b** entspricht (Schema 1).

Schema 1



Beispiele für **2** erhält man durch Kondensation des Bindons mit *elektrophilen* Reaktionspartnern, z.B. 2-(1,3,3-Trimethyl-indolin-2-yliden)-acetaldehyd [1] [2]. Analoge Kondensationen mit aromatischen Aldehyden, z.B. 4-Dimethylamino-benzaldehyd, sind in der zitierten Literatur ebenfalls beschrieben worden [1] [2].

Die Darstellung der Merocyanine **3** sollte durch Kondensation des Bindons mit *nucleophilen* Reaktionspartnern – heterocyclischen Enaminen – gelingen. Günstiger schien es, die Hydroxylgruppe in **1b** durch geeignetere nucleofuge Gruppen wie z.B. Halogen zu substituieren. In der Tat sind Substitutionen an **1d** mit Aminen und Phenolationen beschrieben worden [1]. In der älteren Literatur wird darüber hinaus über eine *Friedel-Crafts*-artige Kondensation von **1d** mit N,N-Dimethylanilin berichtet [3].

Wie im folgenden gezeigt werden soll, lassen sich die bisher nicht beschriebenen Merocyanine **3** sowohl durch Kondensation von Bindon – in Gegenwart eines acylierenden Agens – als auch durch nucleophile Substitution von **1c** und **1d** mit heterocyclischen Enaminen darstellen. Erwartungsgemäss führen Umsetzungen mit **1d** zu höheren Ausbeuten und reineren Produkten.

Anstelle von heterocyclischen Enaminen lassen sich – analog zur Darstellung von Chinonylmethanfarbstoffen [4] – deren konjugate Säuren als stabile Salze in die Reaktion einsetzen, wenn in Gegenwart einer Hilfsbase gearbeitet wird. Auf diese Weise wurde eine Reihe von Beispielen (**3a-i**) mit den heterocyclischen Resten Benzthiazol, Benzselenazol, Pyridin, Chinolin, Indol und Chinoxalin dargestellt (*Tab. 1*).

Die Merocyanine **3** werden als grüne Kristalle oder dunkle Pulver erhalten. Umkristallisation aus polaren oder hochsiedenden Lösungsmitteln führt zu Kristallsolvens enthaltenden Proben. In den Beispielen **3a** und **3g** konnte das Kristallsolvens auch nach mehrfachem Wechsel des Lösungsmittels und intensiver Trocknung nicht restlos entfernt werden. Ihre thermische Stabilität ist hoch, Zersetzung erfolgt erst oberhalb des Schmelzpunkts im Bereich zwischen 200° bis 300°. Hingegen führt Er-

Tabelle 1. Übersicht 2-(3-Ylidenmethyl-inden-1-yliden)-indan-1,3-dione (**3**)

| Substanz<br>Nr. | Heterocyclischer Rest                            | Ausbeute (%)<br>gewonnen aus |    |    |    | Smp.<br>(°C) |
|-----------------|--------------------------------------------------|------------------------------|----|----|----|--------------|
|                 |                                                  | 1a/b                         | 1c | 1d | 9a |              |
| <b>3a</b>       | 3-Äthyl-benzthiazolin-2                          | 80                           | –  | 76 | 6  | 301–302      |
| <b>3b</b>       | 3-Äthyl-benzselenazolin-2                        | –                            | –  | 30 | –  | 301–303      |
| <b>3c</b>       | 1-Äthoxycarbonylmethyl-1,2-dihydro-pyridin-2     | –                            | 44 | 94 | –  | 220–225      |
| <b>3d</b>       | 1,3-Dimethyl-1,2-dihydro-chinoxalin-2            | 90                           | –  | –  | 18 | 238–240      |
| <b>3e</b>       | 1-Äthyl-1,2-dihydro-chinolin-2                   | –                            | 39 | 50 | –  | 278–280      |
| <b>3f</b>       | 1,3,3-Trimethyl-indolin-2                        | –                            | –  | 18 | –  | 209–212      |
| <b>3g</b>       | 1-Äthyl-1,2-dihydro-3,6,7-trimethyl-chinoxalin-2 | –                            | –  | 92 | –  | 230–235      |
| <b>3h</b>       | 2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-benzof-chinoxalin-3     | 10                           | 31 | 88 | –  | 254–255      |
| <b>3i</b>       | 1-Phenyl-1,2-dihydro-3-methyl-chinoxalin-2       | –                            | –  | 79 | –  | 190–195      |

litzen in wasserhaltigen Lösungsmitteln oder wässriger Suspension zu relativ rascher Umwandlung.

Wie hohe  $M^0$ -Intensitäten in *Massenspektren* zeigen, sind die Merocyanine **3** im Hochvakuum unzersetzt verdampfbar (untersuchte Beispiele: **3a** und **3d**). Im Fall **3a** ist der Molekularpik zugleich intensivstes Signal (140°/75 eV, Direkteinführung); dieses Spektrum zeigt zudem relativ hohe Intensitäten doppelt geladener Ionen. Im Fall **3d** sind Molekular- und Basispik nicht identisch; höhere Intensität zeigen mehrere nicht charakteristische Signale im Massenbereich unter 150; Molekularpik und das Signal  $M^+-15$  zeigen etwa gleiche Intensität.

Die Merocyanine **3** sind in Chloroform, anderen halogenierten Kohlenwasserstoffen, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid hinreichend löslich. Ihre Lösungen in den genannten Lösungsmitteln sind mit Ausnahme derjenigen von **3c** grün. Die *Elektronenspektren* zeigen je eine strukturierte Bande im langwelligen und kurzwelligen sichtbaren Bereich. Die wichtigsten Absorptionsdaten sind in *Tabelle 2* zusammengefasst.

Tabelle 2. Die wichtigsten Absorptionsdaten aus den UV./VIS.-Spektren der Merocyanine **3** und **6** (Dimethylformamid)

| Substanz Nr. | $\lambda$ (e) |             |             |             |
|--------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>3a</b>    | 763 (68600)   | 700 (46700) | 420 (16800) | 319 (17000) |
| <b>3b</b>    | 762 (58500)   | 700 (39000) | 425 (13300) | 318 (14800) |
| <b>3c</b>    | 685 (19500)   | 633 (24400) | 365 (14500) |             |
| <b>3d</b>    | 758 (27900)   | Schulter    | 410 (18500) | 272 (31000) |
| <b>3e</b>    | 806 (59200)   | 734 (42000) | 417 (20000) |             |
| <b>3f</b>    | 781 (36800)   | 714 (34400) | 431 (14100) |             |
| <b>3g</b>    | 841 (13800)   | 782 (12800) | 413 (13100) |             |
| <b>3h</b>    | 835 (38200)   | 772 (32900) | 419 (16700) |             |
| <b>3i</b>    | 781 (21800)   | Schulter    | 410 (12900) |             |
| <b>6k</b>    | 770 (10700)   | –           | 550 (15400) | 397 (26100) |

Die  $^1\text{H-NMR-Spektren}$  zeigen drei, allen untersuchten Proben gemeinsame charakteristische Signale: das Singulett für das Methinproton, das Singulett und das meist schlecht aufgelöste – wegen der räumlichen Nähe der Carbonylgruppe gegen tiefere Felder verschobene – Multiplett für die Protonen in 2B- und 7B-Stellung (Tab. 3; Bezifferung siehe Schema 1).

Tabelle 3. Charakteristische  $^1\text{H-NMR-Signale}$  der Merocyanine **3** und **6** in Deuteriochloroform (s. Schema 1)

| Substanz<br>Nr. | Chemische Verschiebung ( $\delta$ , ppm) für |       |       |                           |
|-----------------|----------------------------------------------|-------|-------|---------------------------|
|                 | 2 A–CH                                       | 2 B–H | 7 B–H | N-Alkyl                   |
| <b>3a</b>       | 6,15                                         | 8,05  | 9,22  | 3,15/1,50                 |
| <b>3c</b>       | 5,66                                         | 7,88  | 9,01  | 4,80/4,26/1,27            |
| <b>3d</b>       | 6,21                                         | 7,73  | 9,20  | 3,57                      |
| <b>3e</b>       | 6,06                                         | 8,14  | 9,20  | 4,43/1,62                 |
| <b>6k</b>       | –                                            | 7,92  | 8,82  | $\sim 3,7/\sim 3,9$ (br.) |

Durch Umsetzung von **1d** mit 1,2,3-Trimethyl-benzimidazoliumperchlorat (**1k**) [15] erhält man keine entsprechende Verbindung vom Typ **3** (**3k**). Dem erhaltenen rot-violetten Produkt wurde aufgrund der analytischen und spektroskopischen Daten die Struktur **6k** zugeordnet. Für ein weiteres, blaues Produkt konnte noch keine Strukturzuordnung getroffen werden.

Ein abweichendes oder negatives Ergebnis war im Fall der Umsetzung mit **1k** durchaus wahrscheinlich, da 1,3-Dimethyl-2-methylen-benzimidazolin (**10**) seiner hohen Basizität und Reaktivität wegen in Gegenwart protischer Lösungsmittel nicht stabil ist und nur mit Hilfe sehr starker Basen aus **1k** gewonnen werden kann [5]. Seine hohe Reaktivität macht wahrscheinlich, dass auch das Monosubstitutionsprodukt **3k** noch reaktiv genug ist, um mit weiterem **1d** zu reagieren, bevor dieses durch das im Gleichgewicht mit **1k** nur in geringer Konzentration vorhandene **10** abgefangen wird.

Das  $^1\text{H-NMR-Spektrum}$  von **6k** lässt auf eine starke wechselseitige Beeinflussung der raumfüllenden Substituenten am zentralen Methinkohlenstoffatom schliessen. Die beiden Methylgruppen am Benzimidazolinrest werden als zwei breite, sich überlagernde Signale registriert. Von den beiden Biindansubstituenten muss mindestens einer annähernd senkrecht zur Ebene des Molekelrestes angeordnet sein, da die charakteristischen Signale für die Protonen in den entsprechenden 2B- und 7B-Stellungen sich in ihrer chemischen Verschiebung stark unterscheiden. Ein entscheidender Hinweis für die Strukturzuordnung ergibt sich aus dem Fehlen eines Signals für ein CH-Proton am zentralen Methinkohlenstoffatom. Eine weitergehende Interpretation des Spektrums scheidet an der Vielzahl von Signalen im aromatischen Bereich.

Das *Elektronenspektrum* von **6k** ist den Spektren der Merocyanine **3a-i** (Tabelle 2) analog. Auffällig an der langwelligen Bande ist der Verlust der Schwingungsstruktur und die Verminderung ihrer Oszillatorstärke. Die rotviolette Lösungsfarbe wird durch eine vorherrschende Bande mit Absorptionsmaximum bei 550 nm verursacht.

Das *Massenspektrum* von **6k** ( $260^\circ/70$  eV) zeigt den korrekten Molekularpik von 672, dessen relative Intensität erwartungsgemäss klein ist. Die intensivsten Pike lie-

gen mit den Massenzahlen 17, 18, 44, 50, 76, 77, 89, 90, 118, 146, 147 im linienreichen, unteren Massenbereich. Da ihre Intensitäten die des Molekularpiks um mehrere Zehnerpotenzen übersteigen, schien eine willkürliche Festlegung der relativen Intensitäten sinnvoll (*Tabelle 4*).

Die Abspaltung von Wasserstoff zum Fragment-Ion 670 (im Bereich über 550 intensivstes Signal) dürfte unter Ringschluss zwischen einer der Methylgruppen und einer 2B-Stellung zu einem neuen anellierten heterocyclischen Sechsring führen, eine Reaktion, die mit hoher Wahrscheinlichkeit auf die für **6k** diskutierte Anhäufung raumerfüllender Gruppen und den dadurch verursachten sterischen Zwang zurückzuführen ist. Wie die niedrigen Intensitäten der Signale 657 und 640 zeigen, ist die Abspaltung von Methylgruppen überraschenderweise von untergeordneter Bedeutung. Von etwas höherer Intensität sind Massenzahlen, z. B. 528, welche auf Abspaltung eines Dioxindanylidrestes hinweisen. Auffällig ist das Fehlen von Signalen im Bereich zwischen 639 und 548.

Tabelle 4. *Auszug aus dem Massenspektrum von 6k, mit willkürlich festgelegten relativen Intensitäten*  
(Der intensivste Pik einer Signalgruppe ist durch \* gekennzeichnet)

| Masse | Relative Intensität | Zuordnung                     | Signalgruppe von | bis |
|-------|---------------------|-------------------------------|------------------|-----|
| 674   | 3                   |                               | 674              | 670 |
| 673   | 6                   |                               |                  |     |
| 672   | 18                  | $M^{\oplus}$                  |                  |     |
| 671   | 14                  |                               |                  |     |
| 670*  | 24                  | $M^{\oplus} - 2 H$            |                  |     |
| 657   | 1                   | $M^{\oplus} - CH_3$           | 658              | 655 |
| 656   | 3                   |                               |                  |     |
| 655*  | 6                   |                               |                  |     |
| 642   | 7                   | $M^{\oplus} - 2 CH_3$         | 645              | 639 |
| 641*  | 11                  |                               |                  |     |
| 546*  | 8                   |                               | 548              | 538 |
| 528*  | 39                  | $M^{\oplus} - C_9H_4O_2$      | 531              | 526 |
| 512*  | 17                  | $M^{\oplus} - C_9H_4O_2 - O$  | 416              | 410 |
| 500   | 49                  | $M^{\oplus} - C_9H_4O_2 - CO$ | 501              | 496 |
| 497*  | 100                 |                               |                  |     |
| 481*  | 24                  |                               | 486              | 478 |
| 416*  | ~ 220               |                               | 418              | 412 |
| 415   | 88                  | $M^{\oplus} - C_{18}H_9O_2$   |                  |     |
| 402*  | ~ 380               |                               | 404              | 398 |
| 385*  | 57                  |                               | 388              | 381 |
| 384   | 53                  | $M^{\oplus} - 2 C_9H_4O_2$    |                  |     |
| 258*  | ~1100               | $C_{18}H_{10}O_2^{\oplus}$    | 261              | 257 |
| 146*  | ~3800               | $C_9H_8O_2^{\oplus}$          | 148              | 145 |

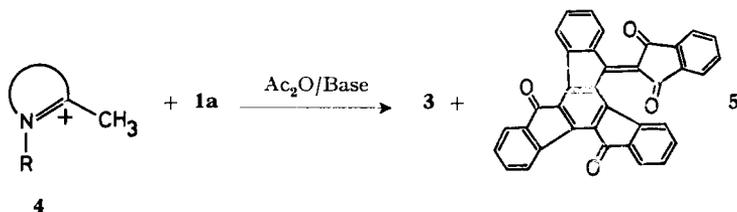
Der Abspaltung eines Biindansubstituenten vom zentralen Methinkohlenstoffatom entspricht das Signal 415; Absättigung der freien Valenz dieses Fragmentions durch Wasserstoff führt zum stabileren Ion der – dem Molekularpik von **3k** zuzuordnenen – Masse 416. Es ist jedoch eindeutig auszuschliessen, dass **3k** als Verunreinigung in der Analysenprobe vorhanden war, da bereits im Dünnschichtchromatogramm des Rohproduktes von **6k** keine **3k** zuzordnende Zone nachweisbar war.

Die Masse 146 entspricht dem Molekelion des Indan-1,3-dions **9a**, das im Massenbereich oberhalb 146 intensivste Signal 258 dem Molekelion des 2-(Inden-1-yliden)indan-1,3-dion **1e**.

Intensitäten doppelt geladener Ionen sind erst im Bereich unterhalb 280 zu beobachten.

Aus Umsetzungen des Bindons in Gegenwart von Essigsäureanhydrid wird nach *Schema 2* in wechselnden Mengen neben **3** ein bisher nicht beschriebenes Selbstkondensationsprodukt des Bindons **5** erhalten; **5** wird zum Hauptprodukt, wenn der Reaktionspartner **4** fehlt oder ungenügende Reaktivität zeigt.

Schema 2



Wird **5** in unzureichend getrocknetem Dimethylformamid erhitzt, erfolgt durch *Hydrolyse* rascher Farbumschlag nach Gelb und Kristallisation das bekannten [10] Truxen-5,10,15-trions.

Der Hydrolyseempfindlichkeit von **5** muss auch bei Aufnahme von *UV./VIS.-Spektren* Rechnung getragen werden: in Dimethylformamid bei Raumtemperatur bleiben Lage und Extinktion der Absorptionsmaxima nicht konstant.

**5** kristallisiert in roten, schwer löslichen, hochschmelzenden Kristallen. Seine verdünnten Lösungen in Chloroform sind gelborange.

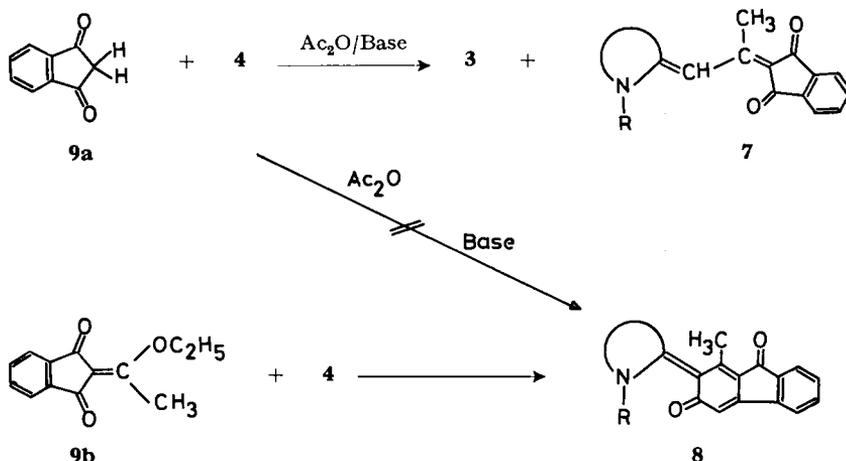
Das *Massenspektrum* von **5** (300°/75 eV) lässt auf hohe thermische Stabilität schliessen.

Im Massenbereich über 100 ist der Molekularpik 512 intensivstes, der Pik der Masse 495 zweitintensivstes Signal. Das Signal des doppelt geladenen Molekelions erreicht eine Intensität von 35% bezogen auf den Molekularpik. Weitere Signalgruppen doppelt geladener Ionen schliessen sich bis in den Massenbereich um 100 an.

Die *Differentialthermoanalyse* von **5** zeigt einen exothermen Vorgang ab 320° und einen endothermen Vorgang (Schmelze) bei 429°, die Thermogravimetrie – bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 20°/min – eine Stufe von 13% Gewichtsverlust zwischen 370° und 440°.

Anlass zur vorliegenden Arbeit war die Beobachtung, dass die Merocyanine **3** in bestimmten Fällen auch aus Indan-1,3-dion (**9a**) erhalten werden.

Lässt man z.B. Lösungen von **4a** (siehe exper. Teil) und **9a** in Dichlormethan in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Base bei Raumtemperatur stehen, so erhält man nach *Schema 3* anstelle des erwarteten **8**, ein Reaktionsgemisch mit **3a** und **7a** als Hauptkomponenten.

*Schema 3*


Das Merocyanin **8** war als mögliches Produkt dieser Reaktion postuliert worden, nachdem *Priester* [6] die Isolierung eines Produktes der allgemeinen Struktur **8** aus der Umsetzung des 2-(1-Äthoxyäthyliden)-indan-1,3-dions (**9b**) mit 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium tetrafluorborat gelungen war. Hierbei ist wahrscheinlich, dass **9b** zunächst zu einem Merocyanin **7** umgesetzt wird. Anschliessende Acetylierung am Methinkohlenstoffatom durch überschüssiges **9b**, die prinzipiell auch durch andere Acetylierungsreagenzien möglich sein sollte, und Ringschluss würde so zu **8** führen.

Den Firmen *Ciba-Geigy AG* und *Sandoz AG* danke ich für kostenlose Ausführung der Elementaranalysen, der thermochemischen Untersuchung und eines Massenspektrums.

Herrn Prof. *H. Balli* gebührt Dank für wohlwollende Förderung und Diskussion der Ergebnisse.

Die vorliegende Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* (Projekt Nr. 20930.73) unterstützt.

### Experimenteller Teil

Zur Interpretation der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die Merocyanine **3**, **6** und **7** durch Zusatz des Buchstabens A zur konventionellen Bezifferung des heterocyclischen Molekelteils und der Buchstaben B und C für die benachbarten Indenbausteine beziffert. (s. *Schemata 1* und *3*).

Allgemeine Angaben über Spektren, Analysen, Schmelzpunkte siehe [4].

*3-Äthyl-2-methyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (4a)* [6]. In eine Lösung von 18,1 g (83 mmol) Triäthylxoniumtetrafluorborat [7] in 50 ml trockenem Dichloräthan wurden 11,5 g (77 mmol) 2-Methylbenzthiazol eingerührt. Unter Wärmeentwicklung erfolgte spontane Kristallisation. Nach dem Abkühlen wurde abgesaugt und mit wenig Dichloräthan gewaschen. Aus den Mutterlaugen konnte durch Zusatz des gleichen Volumens Äther/Methanol 10:1 eine zweite Fraktion gefällt werden. Ausbeute 16,7 g (82%). Analysenprobe aus Methanol, Smp. 133–135° (Zers.).

|                                                  |              |        |        |          |
|--------------------------------------------------|--------------|--------|--------|----------|
| $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{BF}_4\text{NS}$ | Ber. C 45,31 | H 4,56 | N 5,28 | S 12,10% |
| (265,08)                                         | Gef. „ 45,27 | „ 4,52 | „ 5,26 | „ 11,93% |

1-Äthyl-2-methyl-chinolinium-tetrafluorborat (**4e**) wurde in 78% Ausbeute analog **4a** erhalten. Analysenprobe aus Methanol, Smp. 162–164° (Zers.).

|                     |              |        |         |         |
|---------------------|--------------|--------|---------|---------|
| $C_{12}H_{14}BF_4N$ | Ber. C 55,64 | H 5,45 | F 29,33 | N 5,41% |
| (259,06)            | Gef. „ 55,77 | „ 5,49 | „ 29,24 | „ 5,51% |

2-[3-(3-Äthyl-benzthiazolin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3a**). - a) 1,18 g (4,45 mmol) 2-Methyl-3-äthyl-benzthiazolium-tetrafluorborat (**4a**) wurden in einem Zweiphasensystem aus 120 ml 1,2-Dichloräthan, 30 ml Wasser und 20 ml ges. wässriger  $Na_2CO_3$ -Lösung gelöst. Danach wurde eine Lösung von 1,11 g (4,08 mmol) 2-(3-Chlor-inden-1-yliden)-indan-1,3-dion (**1d**) [1] in 70 ml Chloroform zugegeben und 5 Std. bei RT. gerührt. Zur Aufarbeitung wurden weitere 500 ml Dichloräthan zugesetzt, die grüne organische Phase mit reichlich Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene Rohprodukt wurde durch Anlösen mit Dichlormethan, Methanolzugabe und Einengen auf ca. 70 ml Restvolumen gereinigt. Danach wurde abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 1,25 g (76%).

b) 0,59 g (2,23 mmol) **4a**, 0,64 g (2,34 mmol) [ $\Delta^{1,2'}$ -Biindan]-1',3,3'-trion («Bindon») **1a** [2] [8] [9] und 0,68 g 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan («DABCO») wurden eine Woche bei RT. mit 15 ml Essigsäureanhydrid gerührt.

Zur Aufarbeitung wurde mit 250 ml Dichlormethan verdünnt, vom roten Rückstand (ca. 0,1 g) filtriert, auf wenige ml Restvolumen eingengt, mit verd. wässriger Ammoniaklösung aufgenommen, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,74 g (80%). Nach DC. (Kieselgel/Äther oder Aluminiumoxid/Dichloräthan) weniger rein als die nach Methode a) gewonnene Probe.

c) Aus den grünen Mutterlaugen von **7a** (siehe unten) wurden 0,13 g **3a** (5,5% bezogen auf **9a**) isoliert: Eindampfen, Aufnehmen mit Dichlormethan, Waschen mit verd. wässriger Ammoniaklösung und Säulenchromatographie an neutralem Aluminiumoxid Aktivitätsstufe 3; **3a** wurde durch Dichlormethan als erste Fraktion eluiert. Die Eluate wurden eingedampft, der Rückstand mit Tetrachlormethan aufgenommen und abgesaugt. Das so erhaltene **3a** war DC.-rein, während im Tetrachlormethan neben Resten von **3a** noch geringe Mengen **7a** nachweisbar waren.

Analysenprobe aus Dimethylformamid/Äther, 90 Std. getrocknet bei 110°/0,05 Torr: Smp. 295–298° (Zers.).

$C_{28}H_{19}NO_2S$  mit 10 mol-%  $C_3H_7NO$  (440,84)

|              |        |        |        |         |
|--------------|--------|--------|--------|---------|
| Ber. C 77,11 | H 4,50 | N 3,50 | O 7,62 | S 7,27% |
| Gef. „ 77,12 | „ 4,50 | „ 3,53 | „ 7,74 | „ 7,28% |

Eine zweite Trocknungsperiode (143°/0,05 Torr/3 Tage) bewirkte keine wesentliche Änderung des Analyseergebnisses.

Analysenprobe aus Nitromethan, Smp. 299–301° (Zers.), getrocknet bei 140°/0,05 Torr/3 Tage.

$C_{28}H_{19}NO_2S$  mit 15 mol-%  $CH_3NO_2$  (442,69)

|              |        |        |         |
|--------------|--------|--------|---------|
| Ber. C 76,38 | H 4,43 | N 3,64 | S 7,24% |
| Gef. „ 76,39 | „ 4,45 | „ 3,59 | „ 7,15% |

Analysenprobe aus Chlorbenzol, Smp. 301–302° (Zers.), getrocknet bei 115°/0,05 Torr/ $3\frac{1}{2}$  Tage.

$C_{28}H_{19}NO_2S$  mit 15 mol-%  $C_6H_5Cl$  (450,41)

|              |        |         |        |         |
|--------------|--------|---------|--------|---------|
| Ber. C 77,07 | H 4,42 | Cl 1,18 | N 3,11 | S 7,12% |
| Gef. „ 76,89 | „ 4,38 | „ 1,04  | „ 3,13 | „ 7,21% |

$^1H$ -NMR. (90-MHz-Fourier in Deuteriochloroform): 1,50 (7, t, 3 A- $CH_3$ ); 3,15 (7, q, 3 A- $CH_2$ ); 6,15 (s, 2 A-CH); 7,0–7,9 (m, arom-H); 8,05 (s, 2 B-H); 9,22 (5/2, d x d, 7 B-H).

2-[7-(3-Äthylbenzthiazolin-2-yliden)-propyliden-2]-indan-1,3-dion (**7a**). Eine Mischung aus 2,92 g (11,0 mmol) **3a**, 1,68 g (11,5 mmol) Indan-1,3-dion (**9a**) und 4,07 g «DABCO» wurden unter Rühren mit 15 ml Essigsäureanhydrid übergossen. Nach Abklingen der Wärmeentwicklung wurde noch 6 Std. bei RT. gerührt, die ausgeschiedenen roten Kristalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Ausbeute 0,60 g (14,5%). Analysenprobe aus Nitromethan, Smp. 282–283°.

|                     |              |        |        |        |         |
|---------------------|--------------|--------|--------|--------|---------|
| $C_{21}H_{17}NO_2S$ | Ber. C 72,60 | H 4,93 | N 4,03 | O 9,21 | S 9,23% |
| (347,44)            | Gef. „ 72,42 | „ 5,05 | „ 4,21 | „ 9,61 | „ 9,40% |

<sup>1</sup>H-NMR. (90-MHz-*Fourier*, Deuteriochloroform): 1,59 (7, t, 3 A—CH<sub>3</sub>); 2,96 (s, 2 B—CH<sub>3</sub>); 4,36 (7, q, 3 A—CH<sub>2</sub>); 7,1–7,8 (m, arom-H); 8,71 (s, 2 A—CH).

VIS. (Dimethylformamid): 500 (144000).

2-[3-Äthyl-benzselenzolin-2-ylidenmethyl]-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3b**). 1,99 g (5,65 mmol) 2-Methyl-3-äthyl-benzselenzolium-jodid [11] wurden durch Erwärmen in 20 ml Methanol gelöst. Danach wurden nacheinander 25 ml ges. wässrige Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung, 130 ml Dichloräthan und eine Lösung von 1,77 g (6,05 mmol) **1d** in 100 ml Chloroform zugegeben und 3 Std. bei RT. gerührt. Nach Filtrieren vom farblosen Rückstand wurde die organische Phase mehrfach mit Wasser gewaschen, getrocknet, eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt: **3b** wurde durch Dichloräthan als erste Fraktion eluiert. Die Eluate wurden eingedampft, der Rückstand mit Methanol aufgenommen, abgesaugt, mit Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,70 g (30%). Analysenprobe aus 1-Butanol, Smp. 301–303° (Zers.).

C<sub>28</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>Se (480,43) Ber. C 70,00 H 3,99 N 2,92% Gef. C 69,75 H 4,14 N 2,76%

2-[3-(1-Äthoxycarbonylmethyl-1,2-dihydro-pyridin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3c**). – a) 1,04 g (4,0 mmol) 1-Äthoxycarbonylmethyl-2-methyl-pyridinium-bromid (**4c**) [12] und 1,24 g (4,2 mmol) **1d** wurden in einer Mischung aus 70 ml Chloroform und 10 ml Triäthylamin 15 Std. gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abgesaugt und mit wenig Dichloräthan gewaschen. Durch Eindampfen der Mutterlaugen, Aufnehmen in Aceton/Wasser und Einengen konnte eine zweite Fraktion gewonnen werden. Ausbeute 1,60 g (94%).

b) 0,91 g (3,5 mmol) **4c**, 1,03 g (3,6 mmol) 2-(3-Methoxy-inden-1-yliden)-indan-1,3-dion (**1c**) [13] und 0,58 g «DABCO» wurden in 20 ml Dimethylsulfoxid innerhalb 20 Min. auf 80° erwärmt. Nach dem Abkühlen wurde mit reichlich Wasser verdünnt, mit Dichloräthan extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und der Rückstand durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. Durch Dichloräthan wurde als 1. Fraktion nicht umgesetztes **1c**, durch Methanol **3c** als 2. Fraktion eluiert. Die blauen Eluate wurden eingengt, **3c** durch Zusatz von Wasser gefällt, abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,67 g (44%). Analysenprobe aus Chlorbenzol, Smp. 220–225° (Zers.).

C<sub>28</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>4</sub> Ber. C 77,2 H 4,9 N 3,2 O 14,7%  
(435,48) Gef. „ 76,8 „ 4,9 „ 3,1 „ 14,5%

<sup>1</sup>H-NMR. (90-MHz-*Fourier* in Deuteriochloroform): 1,27 (7, t, CH<sub>3</sub>); 4,26 (7, q, CH<sub>2</sub>); 4,80 (s, CH<sub>2</sub>); 5,66 (s, 2 A—CH); 6,6–6,9 (m, 3 A—H, 5 A—H); ~7,2 (m, durch CHCl<sub>3</sub>-Signal gestört, 4 A—H); 7,4–7,8 (m, arom-H); 7,88 (s, 2 B—H); 8,10 (8/~1,5, d x d, 6 A—H); 9,01 (6/2, d x d, 7 B—H).

2-[3-(1,3-Dimethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3d**). a) 2,24 g (8,2 mmol) 1,2,3-Trimethylchinoxalinium-perchlorat (**4d**) [4], 2,32 g (8,5 mmol) **1a** und 2,32 g «DABCO» wurden trocken verrührt und mit einer Mischung aus 25 ml Dichlormethan und 10 ml Essigsäureanhydrid übergossen. Innerhalb weniger Min. wurde unter leichter Wärmetönung eine tiefgrüne Lösung erhalten, welche noch 3 Std. bei RT. gerührt wurde. Danach wurde eingengt, abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 3,17 g (90%).

b) 1,96 g (7,2 mmol) **4d**, 1,05 g (7,2 mmol) **9a** und 1,60 g «DABCO» wurden in 25 ml Essigsäureanhydrid 5 Tage bei RT. stehen gelassen, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Nach DC. identisch mit der nach Methode a) gewonnenen Probe. Ausbeute 0,27 g (17,5% bezogen auf **9a**). Analysenprobe aus Xylol, Smp. 238–240° (Zers.).

C<sub>29</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Ber. C 81,29 H 4,70 N 6,54 O 7,47%  
(428,49) Gef. „ 81,18 „ 4,81 „ 6,51 „ 7,51%

<sup>1</sup>H-NMR. (90-MHz-*Fourier*, Deuteriochloroform): 2,70 (s, C—CH<sub>3</sub>); 3,57 (s, N—CH<sub>3</sub>); 6,21 (s, 2 A—CH); 7,2–8,0 (m, arom-H); 7,73 (s, 2 B—H); 9,20 (m, 7 B—H).

2-[3-(1-Äthyl-1,2-dihydrochinolin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3e**). – a) Aus 0,89 g (3,4 mmol) 1-Äthyl-2-methyl-chinolinium-tetrafluorborat (**4e**) und 0,90 g (3,1 mmol) **1d**, analog der für **3a** gegebenen Vorschrift. Der Eindampfrückstand der Dichloräthanlösung wurde mit Aceton aufgenommen, die Kristalle abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,65 g (50%).

b) 0,47 g (1,8 mmol) **4e**, 0,47 g (1,6 mmol) **1c** und 0,37 g «DABCO» wurden mit 5 ml Essigsäureanhydrid und 30 ml Aceton 17 Std. bei RT. gerührt, die ausgeschiedenen Kristalle ab-

gesaugt, in 80 ml Aceton aufgeschlämmt, erneut abgesaugt und getrocknet. Ausbeute 0,27 g (39%). Analysenprobe aus Chlorbenzol, Smp. 278–280° (Zers.).

$C_{30}H_{21}NO_2$  (427,50) Ber. C 84,29 H 4,95 N 3,28% Gef. C 84,39 H 5,24 N 3,34%

$^1H$ -NMR. (90-MHz-*Fourier*, Deuteriochloroform): 1,62 (8, *t*, 1 A—CH<sub>3</sub>); 4,43 (8, *q*, 1 A—CH<sub>2</sub>); 6,06 (*s*, 2 A—CH); 7,2–7,9 (*m*, arom-H und 3 A—H oder 4 A—H); 8,14 (*s*, 2 B—H); ~ 8,2 (10, *d*, 4 A—H oder 3 A—H); 9,20 (7/2,5, *d* × *d* 7 B—H).

2-[3-(1,3,3-Trimethyl-indolin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3f**). Mit 1,12 g (4,1 mmol) 1,2,3,3-Tetramethyl-3H-indolium-perchlorat, das aus *Fischer-Base* und wässriger Perchlorsäure in 1-Propanol erhalten wurde, und 1,13 g (3,85 mmol) **1d** analog der für **3b** gegebenen Vorschrift. Der Eindampfrückstand der Dichloräthanlösung wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel gereinigt. **3f** wurde als 2. Fraktion durch Dichloräthan eluiert. Nach Zugabe von Ligroin wurde eingeeengt, abgesaugt, mit Petroläther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 0,30 g (18%). Analysenprobe aus 1-Propanol, Smp. 209–212° (Zers.).

$C_{30}H_{23}NO_2$  (429,52) Ber. C 83,89 H 5,40 N 3,26% Gef. C 83,79 H 5,34 N 3,25%

2-[3-(1-Äthyl-3,6,7-trimethyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3g**). Aus 1,19 g (3,85 mmol) 1-Äthyl-2,3,6,7-tetramethyl-chinoxalinium-tetrafluoroborat [4] und 1,09 g (3,7 mmol) **1d** analog der für **3b** gegebenen Vorschrift. Der Eindampfrückstand der Dichloräthanlösung wurde mit Wasser aufgenommen, die Kristalle abgesaugt, mit wenig Methanol und Aceton gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,60 g (92%).

Analysenprobe aus 1-Butanol, Smp. 230–235° (Zers.), getrocknet bei 140°/0,05 Torr/3 Tage.  $C_{32}H_{26}N_2O_2$  mit 15 mol-%  $C_4H_{10}O$  (481,69)

Ber. C 81,29 H 5,75 N 5,82% Gef. C 81,17 H 5,51 N 5,74%

Analysenprobe aus Chlorbenzol, Smp. 246–260° (Zers.), getrocknet bei 115°/0,05 Torr/4 Tage.  $C_{32}H_{26}N_2O_2$  mit 25 mol-%  $C_6H_5Cl$  (498,71)

Ber. C 80,68 H 5,51 N 5,62% Gef. C 80,67 H 5,52 N 5,83%

2-[3-(2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-benzo[f]chinoxalin-3-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3h**). 1,12 g (3,45 mmol) 2,3,4-Trimethyl-benzo[f]chinoxalinium-perchlorat (**4h**) [4] wurden in einer Mischung aus je 10 ml Pyridin und Triäthylamin gelöst; darauf wurden nacheinander 45 ml Dichloräthan und 1,06 g (3,6 mmol) **1d** zugesetzt und 3 Std. bei RT. gerührt. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,46 g (88%).

**3h** konnte auch durch Umsetzung mit **1c** in Aceton analog **3e** in 31proz. Ausbeute und durch Umsetzung mit **1a** in Essigsäureanhydrid/Dichlormethan analog **3d** in ca. 10proz. Ausbeute (nach säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid mit Chloroform/Methanol) erhalten werden. Analysenprobe aus Chlorbenzol, Smp. 254–255° (Zers.).

$C_{33}H_{22}N_2O_2$  (478,55) Ber. C 82,83 H 4,63 N 5,85% Gef. C 82,96 H 4,91 N 5,72%

2-[1-(2,4-Dimethyl-3,4-dihydro-benzo[f]chinoxalin-3-ylidenmethyl)-propyliden-2]-indan-1,3-dion (**7h**). 2,27 g (7,0 mmol) **4h** wurden mit 1,07 g (0,73 mmol) **9a** und 2,54 g «DABCO» in 30 ml Essigsäureanhydrid 8 Std. bei 65° gerührt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,33 g (48%). – In den Mutterlaugen konnte kein **3h** nachgewiesen werden. Eine zweite Fraktion **7h** wurde durch Eindampfen und Extrahieren des Rückstandes mit Tetrachlormethan, in welchem der grösste Teil der Verunreinigungen ungelöst blieb, erhalten. Die Tetrachlormethanlösung wurde eingedampft, und der Rückstand aus Aceton/Wasser umgefällt. Ausbeute 1,15 g (42%). Analysenprobe aus 1-Butanol, Smp. 225–227° (Zers.).

$C_{26}H_{20}N_2O_2$  (392,46) Ber. C 79,57 H 5,14 N 7,14% Gef. C 79,70 H 5,12 N 7,11%

$^1H$ -NMR. (90-MHz-*Fourier*, Deuteriochloroform): 2,62 (*s*, 2 A—CH<sub>3</sub>); 2,89 (*s*, 2 B—CCH<sub>3</sub>); 3,66 (*s*, 4 A—CH<sub>3</sub>); 7,10 (*s*, 3 A—CH); 7,4–8,0 (*m*, arom-H); 8,02 (9, *d*, 6 A—H); 9,10 (9/2, *d* × *d*, 10 A—H).

VIS. (Dimethylformamid): 575 (30000).

2-[3-(1-Phenyl-3-methyl-1,2-dihydrochinoxalin-2-ylidenmethyl)-inden-1-yliden]-indan-1,3-dion (**3i**). Aus 1,17 g (3,5 mmol) 1-Phenyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-perchlorat [14] und 1,00 g (3,4 mmol) **1d**, analog **3a**. Der Eindampfrückstand der Dichloräthanlösung wurde mit Methanol aufgenommen, die Kristalle abgesaugt, mit Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,32 g (79%). Analysenprobe aus Chlorbenzol/Cyclohexan, Smp. 190–195° (Zers.).

$C_{34}H_{22}N_2O_2$  (490,56) Ber. C 83,25 H 4,52 N 5,71% Gef. C 83,03 H 4,86 N 5,80%

1,3-Dimethyl-2-{bis-[1-(1,3-dioxo-indan-2-yliden)-indenyl-3]}-methyliden-benzimidazolium (6k). 1,24 g (4,75 mmol) 1,2,3-Trimethyl-benzimidazolium-perchlorat [15] wurden in 50 ml Chloroform und je 10 ml 1-Propanol und Triäthylamin gelöst, 1,39 g (4,75 mmol) **1d** zugesetzt und 24 Std. bei RT. gerührt, die ausgeschiedenen Kristalle abgesaugt, mit Dichloräthan, dann Aceton/Methanol gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,27 g (80% bezogen auf **1d**). Analysenprobe aus Nitromethan/Äthylacetat, Smp. 299–302°.

$C_{46}H_{28}N_2O_4$  Ber. C 82,13 H 4,20 N 4,16 O 9,51%  
Gef. „ 82,02 „ 4,48 „ 4,01 „ 9,81%

<sup>1</sup>H-NMR. (90-MHz-Fourier, Hexadeuteriodimethylsulfoxid): ~3,7 (br. s, N-CH<sub>3</sub>); ~3,9 (br. s, N-CH<sub>3</sub>); 6,9–7,6 (m, 15 arom-H, 1 · 2 B-H); 7,7–8,1 (m, 6 arom-H); 7,92 (s, 1 · 2 B-H); 8,82 (m, 1 · 7 B-H).

Aus den Mutterlaugen von **6k** liess sich ein zweites, blaues Produkt isolieren. Analysenprobe aus 1-Propanol, Smp. 198–203°: Gef. C 80,73 H 4,36 N 1,94 und 2,20%.

5-(1,3-Dioxo-inden-2-yliden)-diindeno[1,2-a:1',2'-c]fluoren-10,15-dion (**5**). 2,10 g (7,7 mmol) **1a** und 0,97 g «DABCO» wurden in einer Mischung aus 40 ml Dichlormethan und 20 ml Essigsäureanhydrid 3 Tage bei RT. gerührt, die ausgeschiedenen roten Kristalle abgesaugt, mit Methanol, Aceton und Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 1,91 g (98%). Nach DC. (Kieselgel/Äther – wegen der geringen Löslichkeit darf nur wenig Substanz aufgetragen werden –) identisch mit der als Nebenprodukt von **3a** angefallenen Probe.

Analysenprobe aus Chlorbenzol, Smp. 429° (Differentialthermoanalyse).

$C_{38}H_{16}O_4$  (512,52) Ber. C 84,37 H 3,15 O 12,49% Gef. C 84,40 H 3,11 O 12,38%  
UV./VIS. (Chloroform): 505 (7800), 375 (23700), 334 (47100).

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] G. Irick, J. chem. Eng. Data 16, 118 (1971).
- [2] H. D. Bretzinger, Dissertation Universität Freiburg/Breisgau 1966.
- [3] W. Wislicenus & H. Schneck, Ber. deutsch. chem. Ges. 50, 189 (1917).
- [4] D. Schelz, Helv. 57, 1075 (1974).
- [5] J. Bourson, Bull. Soc. chim. France 1971, 152.
- [6] M. Priester, geplante Dissertation, Universität Basel.
- [7] H. Meerwein, E. Battenberg, H. Gold, E. Pfeil & G. Willfang, J. prakt. Chem. 154, 111 (1939).
- [8] K. C. Murdock, J. org. Chemistry 24, 845 (1959).
- [9] W. Wislicenus, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 594 (1887).
- [10] M. Jonescu, Ber. deutsch. chem. Ges. 60, 1228 (1927).
- [11] M. Koral, D. Bonis, A. J. Fusco, P. Dougherty, A. Leifer & J. E. Luvalle, J. chem. Eng. Data 9, 406 (1964).
- [12] O. Westphal, K. Jann & W. Heffe, Arch. Pharmaz. 294, 37 (1961).
- [13] R. Stolle, Ber. deutsch. chem. Ges. 34, 3271 (1901).
- [14] D. Schelz & M. Priester, Helv. 58, 317 (1975).
- [15] H. Quast & E. Schmitt, Chem. Ber. 101, 4012 (1968).