

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 3. Mitt. *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. 58*, 2536 (1975).
 [2] 2. Mitt.: *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. 58*, 2529 (1975).
 [3] 1. Mitt.: *D. Schelz*, *Helv. 57*, 1075 (1974).
 [4] *M. Priester*, Dissertation, Basel 1975.
 [5] *W. Brügel*, 8th European Congress on Molecular Spectroscopy (Copenhagen 1965), «Kernresonanz-Spektrum und chemische Konstitution», Steinhof Verlag, Darmstadt 1967.
 [6] *A. N. Grinev, J. S. Protopopov & A. A. Cherkasova*, *Ž. Org. Chim. 8*, 215 (1972).
 [7] *D. Schelz & M. Priester*, *Helv. 58*, 317 (1975).

72. Ringschlüsse an Chinonylmethanfarbstoffen und analogen Merocyaninen

5. Mitteilung [1]

Ein Ringschluss am substituierten Indandion

von **Dieter Schelz** und **Martin Priester**

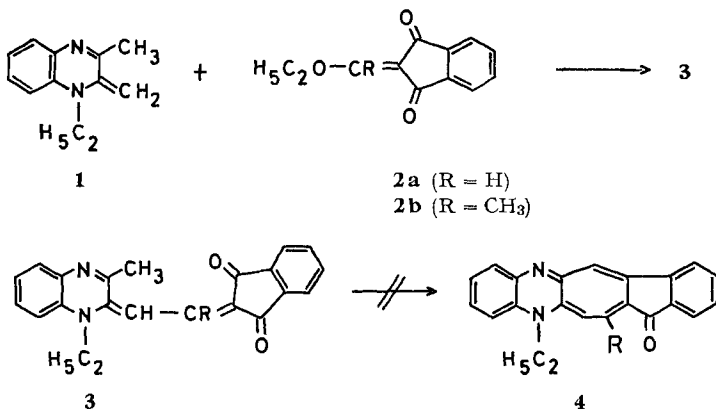
Institut für Farbenchemie der Universität Basel

(6. X. 75)

Cyclization of a substituted Indandion (Cyclization of Quinonylmethane Dyes, 5th Communication). – *Summary.* An unexpected product was obtained from the reaction of 2-[1-ethoxyethylidene]indan-1,3-dione and 1-ethyl-3-methyl-2-methylidene-1,2-dihydroquinoline. The visible, ¹H-NMR., and mass spectra of the product are given.

Merocyanine mit einer Indandion-Teilstruktur können nach drei verschiedenen Methoden synthetisiert werden: a) Kondensation von Indandion mit *elektrophilen* Reaktionspartnern, z.B. 2-(2-Acetanilidovinyl)-3-äthyl-benzoxazolium-jodid [2], b) Kondensation von 2-Alkoxyethylidenindandion mit *nucleophilen* Reaktionspartnern [3] und c) Kondensation von Nucleophilen wie z.B. **1** mit Indandion in Gegenwart von Essigsäureanhydrid [4].

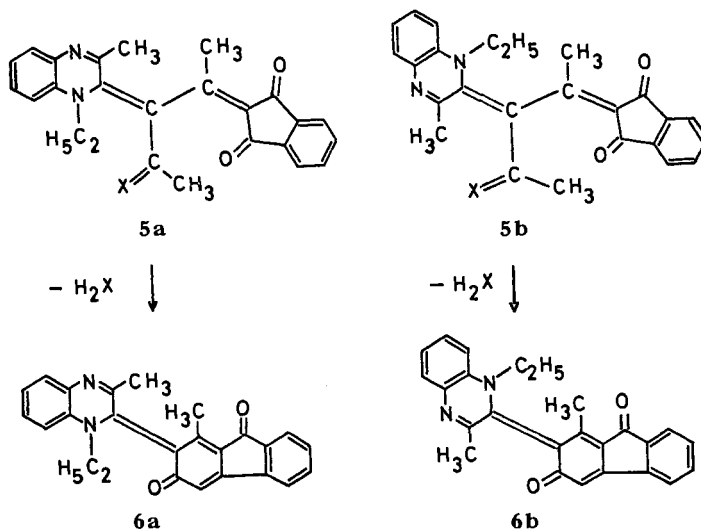
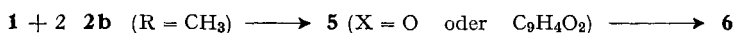
Schema 1



Merocyanine **3** sollten wie die entsprechenden Chinonylmethanfarbstoffe [1] [5] eine Ringschlussreaktion zu **4** eingehen (*Schema 1*). Da sich Siebenringe weniger leicht als Sechsringe bilden, wurden für die Cyclisierung energischere Bedingungen gewählt: Erhitzen unter Rückfluss von **3a** (nach Methode b) erhalten) in Pyridin/Eisessig oder Benzol/Natriummethylat führte aber nicht zum Ringschluss, **3a** wurde zum grössten Teil zurückgewonnen.

Einen unerwarteten Verlauf nahm die Reaktion von **1** mit 2-[1-Äthoxyäthyliden]-indan-1,3-dion (**2b**) in Dimethylformamid unter milden Bedingungen. Unabhängig vom Molverhältnis **1** zu **2b** kristallisierte anstelle des erwarteten **3b** **6** als einziges Produkt aus der Reaktionslösung. Offenbar wirkt ein Teil des eingesetzten **2b** der Methylenbase **1** oder dem Merocyanin **3b** gegenüber als acylierendes Agens. Der Ringschluss zu **6** würde dann am hypothetischen Zwischenprodukt **5** stattfinden (*Schema 2*, X = O oder Indan-1,3-dion-2-yliden).

Schema 2



Ob **6** als Isomerengemisch vorliegt, wurde vorläufig nicht weiter untersucht.

Wegen der Anhäufung raumerfüllender Substituenten in Nachbarschaft zur exocyclischen Doppelbindung ist **6** mit Sicherheit nicht planar. Es ist also mindestens ein Paar optischer Antipoden zu erwarten. In einer späteren Untersuchung soll abgeklärt werden, ob sich Diastereomere wie **6a** und **6b** gebildet haben.

Nicht gelungen ist der Versuch, ein zu **6** analoges Benzthiazolderivat durch Kondensation von Indandion mit dem bekannten [2] 2-(3-Methyl-benzthiazolinyli)-pentan-2,4-dion zu erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt Nr. 2.588.71) unterstützt. Für die Förderung auch vorangegangener Arbeiten wird bestens gedankt.

Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben über Spektren, Analysen und Schmelzpunkte siehe [5].

2-[1'-Äthoxyäthyliden]-indan-1,3-dion (**2b**) wurde nach [6], 2-Äthoxymethyliden-indandion (**2a**) [3] (Smp. 127°) analog in 35% Ausbeute erhalten.

2-[2-(1'-Äthyl-3'-methyl-1',2'-dihydrochinoxal-2'-yliden)äthyliden]-indan-1,3-dion (**3a**). 1,01 g (5 mmol) **2a** und 1,40 g (5 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluorborat [5] wurden in 15 ml Dimethylformamid gelöst. Nach Zugabe von 0,60 g (5,5 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan wurde 40 Min. bei RT. gerührt. Die ausgeschiedenen Kristalle wurden abfiltriert, mit Äthanol, dann mit Diäthyläther/Petroläther gewaschen, getrocknet und die feinkristalline Substanz mit grünem Oberflächenglanz aus Dichlormethan/Petroläther umkristallisiert. Ausbeute: 0,80 g (47%), umkristallisiert aus Dichlormethan/Petroläther, Smp. 221°. – MS. (350°, 75 eV): 342 (M^+ , 100), 327 (59), 313 (27), 299 (8), 285 (7), 269 (5), 256 (5), 197 (78), 182 (13), 168 (66), 146 (78). – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, FT., CDCl_3): 1,78 ($J = 7, t, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-N}(1')$); 2,93 ($s, \text{H}_3\text{C-C}(3')$); 4,47 ($J = 7, q, \text{H}_2\text{C-N}(1')$); 7,3–7,9 ($m, \text{arom. H}$); 7,93 und 8,25 (je $J = 14, 2 d, \text{HC=C}(2)$ und $\text{C=C}(2')$). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 545 (55500), 578 (44600).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (342,37) Ber. C 77,17 H 5,30 N 8,18% Gef. C 76,95 H 5,25 N 8,00%

Ringschlussversuche mit **3a**. 1. 342 mg **3a** wurden in 5 ml Pyridin/Eisessig 2:3 15 Min. auf 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde im DC. nur **3a** festgestellt. 2. 100 mg **3a** wurden in 50 ml Benzol gelöst, 500 mg Natriumäthylat zugegeben und 10 Std. am Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen hatte sich wenig braunes Harz abgeschieden. Die Lösung enthielt nach DC. nur **3a**.

2-[1'-Äthyl-3'-methyl-1',2'-dihydrochinoxal-2'-yliden]-1-methyl-2,3-dihydrofluoren-3,9-dion (**6**). 150 ml einer Lösung von **1** in Äther wurden durch Schütteln von 4,95 g (18 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethylchinoxalinium-tetrafluorborat mit 25 ml 2 N Sodalösung gewonnen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurden 3,90 g (18 mmol) **2b** in 25 ml Dimethylformamid zugegeben, der Äther wurde abgedampft und das Gemisch 2 Std. bei 60° gehalten. Dann wurde abgekühlt, der Niederschlag abfiltriert, gründlich mit Äthylacetat gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 430 mg (6%) feinkristalline, violette Substanz, grüne Lösungen bildend, z.B. in Dichlormethan. Aus einem analogen Ansatz mit ebenfalls 4,95 g (18 mmol) 1-Äthyl-2,3-dimethyl-chinoxalinium-tetrafluorborat, aber 6,8 g (31,5 mmol) **2b** wurden 0,65 g (9,5%) **6** erhalten; umkristallisiert aus Xylol, Smp. 340° (Zers.). – MS. (300°, 75 eV): 380 (M^+ , 67), 365 (21), 352 (100), 336 (14), 323 (29), 307 (22), 295 (50), 279 (20), 235 (10), 190 (M^{++} , 9), 176 (19), 162 (27). – $^1\text{H-NMR}$. (90 MHz, FT., CDCl_3): 1,70 ($J = 7, t, \text{CH}_3\text{CH}_2\text{-N}(1')$); 2,40 und 2,50 (2s, $\text{H}_3\text{C-C}(3')$ und $\text{H}_3\text{C-C}(1)$); 4,66 ($J = 7, q, \text{H}_2\text{C-N}(1')$); 7,3–7,9 ($m, \text{arom. H}$); 8,93 ($s, \text{H-C}(4)$); 9,38 ($J_1 = 10, J_2 = 2, d \times d, \text{H-C}(8)$). – UV./VIS. (CH_2Cl_2): 725 (44800), 664 (37500), 438 (9500), 374 (34900).

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (380,42) Ber. C 78,93 H 5,30 N 7,36% Gef. C 79,19 H 5,38 N 7,21%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 4. Mitt.: D. Schelz & M. Priester, *Helv.* 58, 688 (1975).
 [2] L. G. S. Brooker, G. H. Keyes, R. H. Sprague, R. H. Van Dyke, E. Van Lare, G. Van Zandt & F. L. White, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 5326 (1951).
 [3] A. Nayak, P. K. Mahapatra & M. K. Rout, *J. Indian chem. Soc.* 48, 29 (1971).
 [4] D. Schelz, *Helv.* 58, 1207 (1975).
 [5] D. Schelz, *Helv.* 57, 1075 (1974).
 [6] E. B. Knott, *J. chem. Soc.* 1954, 1482.