

Synthese von Indenothiophenen, 2. Mitt.

Von

Matthias Pailer, Harald Grünhaus und Sigrid Stof

Pharmazeutisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 22. August 1975)

Syntheses of Indenothiophenes, II

The synthesis of 5,6-dihydro-4*H*-indeno[5,4-*b*]thiophene (**2 b**) is described.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit haben wir berichtet, daß bei der Zyklisierung von 2-(Indanyl-5-thio)aldehyd-acetalen mit Polyphosphorsäure ausschließlich 6,7-Dihydro-5*H*-indeno[5,6-*b*]thiophene¹ entstehen. Die Zyklisierung zu 5,6-Dihydro-4*H*-indeno[5,4-*b*]thiophenen* konnte unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden. Da diese Verbindungen im Rahmen unserer Schieferöluntersuchungen zu Vergleichszwecken benötigt wurden, haben wir sie auf einem anderen Syntheseweg hergestellt.

4-Aminoindan (**1 a**) wurde diazotiert und mittels Formaldoxim in den entsprechenden Aldehyd (**1 b**) übergeführt. Die für diese Reaktion bei anderen Aromaten in der Literatur⁷ angegebenen Bedingungen (wäßriger Natriumacetatpuffer) konnte nicht eingehalten werden, da bei diesem pH bereits starke Kondensation eintrat. Diese ließ sich bei pH-Werten um 3 etwas zurückdrängen, so daß die Ausbeute an **1 b** wesentlich verbessert wurde. Sie lag jedoch selten über 30%.

Der 4-Indancarbaldehyd (**1 b**) wurde dann mit Rhodanin zum 5-(Indanylmethylen)-rhodanin (**1 c**) umgesetzt, welches in stark alkalischer Lösung, analog^{8, 9}, zur 4-Indan- α -mercaptopropensäure (**1 d**) gespalten wurde.

Über die Struktur der Produkte, die bei der Hydrolyse von 5-Arylmethylen-rhodaninen entstehen, wurde schon öfter berichtet⁸⁻¹⁰.

In unserem Fall ließ sich die Verbindung **1 d** vorerst als amorphe, weiße Substanz isolieren, die aus Benzol in orange gefärbten Nadeln kristallisierte. Diese schmolzen trotz mehrmaligen Umkristallisierens innerhalb eines größeren Temperaturintervalls und das H-NMR-Spektrum verschiedener Ansätze zeigte unterschiedliche Integration

* In der Lit.¹ als 5,6-Dihydro-4*H*-indeno[6,7-*b*]thiophene bezeichnet.

des SH-Protons. Massenspektren, Elementaranalyse bestätigten jedoch das Vorliegen der Mercaptoacrylsäure (**1 d**), schließlich auch die anschließende Zyklisierung analog^{8, 11} zur Indenothiophencarbonsäure **2 a** mit guter Ausbeute. Decarboxylierung¹¹ dieser Säure (**2 a**) mit Kupferbronze in Chinolin lieferte das 5,6-Dihydro-4*H*-indeno[5,4-*b*]thiophen (**2 b**).

Durch die Synthese von **2 b** und die kürzlich¹ beschriebenen Synthesen von 7,8-Dihydro-6*H*-indeno[4,5-*b*]thiophen und 6,7-Dihydro-5*H*-indeno[5,6-*b*]thiophen lagen nun alle Vertreter dieser Verbindungsklasse vor, die wir für die Identifizierung der aus einem Schieferöl¹² isolierten Verbindungen benötigten. Durch Vergleich der physikalischen Daten konnte nun der Beweis geführt werden, daß die Schieferölsubstanz ein methylsubstituiertes 7,8-Dihydro-6*H*-indeno[4,5-*b*]thiophen ist.

Bevor wir diese zielführende Synthese durchführten, haben wir auch versucht, **2 b** auf dem in unserer vorangegangenen Mitteilung¹ beschriebenen Weg zur Darstellung von 6,7-Dihydro-5*H*-indeno[5,6-*b*]thiophen und 7,8-Dihydro-6*H*-indeno[4,5-*b*]thiophen zu erhalten. Dazu war es notwendig, die 6-Stellung des Indan-5-amins (**3 a**) zu blockieren, um später den Ringschluß in die 4-Stellung zu erzwingen (Formelschema 2). Wir führten eine Nitrogruppe ein, die nachher über die Aminogruppe leicht abspaltbar sein sollte (**2 c**—**2 d**). Das als Ausgangsmaterial notwendige 6-Nitroindan-5-amin (**3 d**) stellten wir nach *Barnes* und *Buckwalter*² aus Indan-5-amin her. **3 d** wurde sodann über das Diazoniumsalz mittels Kaliumäthylthiocarbonat in das entsprechende Äthyl-indanyl-dithiocarbonat (**3 e**) übergeführt³.

Wie wir bereits in unserer ersten Mitteilung¹ anlässlich der Synthese des 4- und 5-Indanthiols berichteten, treten bei der Umsetzung des diazotierten Indanamins mit Kalium-äthyl-dithiocarbonat zahlreiche Nebenreaktionen auf. Bei der Darstellung dieser beiden Thiole hatte die Reinigung der Äthylindanyl-dithiocarbonate keinerlei Einfluß auf die Ausbeute und die erhaltenen unreinen Dithiokohlensäure-O-äthyl-S-indanylester konnten sofort der reduktiven Spaltung mit LiAlH₄ unterworfen werden.

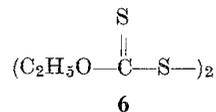
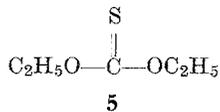
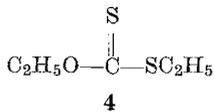
Im Gegensatz dazu erhielten wir aus rohem Äthyl-5-nitro-6-indanyl-dithiocarbonat (**3 e**) sowohl bei dieser Spaltung als auch bei der Hydrolyse nur geringe Mengen an 5-Nitro-6-indanthiol (**3 f**), dessen Isolierung und Reinigung sich wegen der leichten Oxidierbarkeit als äußerst mühsam erwies. Die reduktive Spaltung mußte mit NaBH₄ durchgeführt werden, da LiAlH₄ auch die Nitrogruppe reduziert.

Die Umsetzung des chromatographisch gereinigten Äthyl-indanyl-dithiocarbonates (**3 e**) lieferte jedoch **3 f** in 85 bis 90% Ausbeute, das

wir nach Umkristallisieren aus Benzol—Petroläther schmelzpunktsrein erhielten.

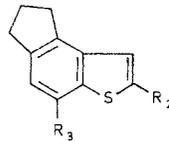
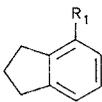
Das rohe **3 e** zeigte bei dünn-schichtchromatographischer Analyse etwa 14 Flecken.

Mit Hilfe chromatographischer Methoden gelang es, die wichtigsten Verbindungen zu isolieren und ihre Struktur aufzuklären. Die entstandenen Produkte sind im experimentellen Teil angeführt (**3 e**, **3 j—m**, **4—7***).



Wichtig für eine gute Ausbeute an **3 e** und die Zurückdrängung der Nebenreaktionen war, daß man die diazotierte Lösung von **3 d** bei möglichst schwach saurer Reaktion in die erwähnte Lösung von Kaliumäthyl-dithiocarbonat eintropfen ließ**. Die Isolierung bzw. Anreicherung der Substanzen **3 e**, **3 j—m**, **4—7**, erfolgte mittels wiederholter Säulenchromatographie auf Kieselgel (Merck 0,05—0,2 mm), mittels Druckchromatographie auf Kieselgel (Merck 0,040—0,063 mm) und durch präparative Dünnschichtchromatographie auf Kieselgel (Merck). Als Elutionsmittel dienten Gemische von Petroläther/Benzol. Da sich viele der Verbindungen als oxidationsempfindlich erwiesen,

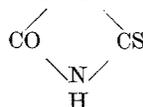
Formelschema 1



1 a: $\text{R}_1 = -\text{NH}_2$

1 b: $\text{R}_1 = -\text{CHO}$

1 c: $\text{R}_1 = -\text{CH}=\text{C}-\text{S}$



2 a: $\text{R}_2 = \text{COOH}$, $\text{R}_3 = \text{H}$

2 b: $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{H}$

2 c: $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{NO}_2$

2 d: $\text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{NH}_2$

1 d: $\text{R}_1 = -\text{CH}=\text{C}-\text{COOH}$

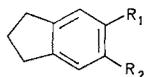


* **7** ist das der Verbindung **3 f** entsprechende Disulfid.

** Auf diese Weise ließ sich die Ausbeute von **3 e** von ursprünglich 6—10% auf 45—55% optimieren.

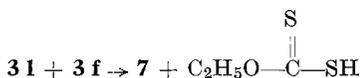
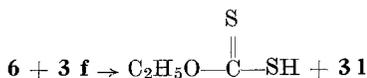
mußte teilweise unter Stickstoff gearbeitet werden. Trotzdem gelang es nicht, die Verbindungen **4**, **5**, **3 j**, **3 m** vollständig rein zu isolieren. Ihre Identifizierung erfolgte auf Grund der Spektren und der in der Literatur angegebenen Daten.

Formelschema 2



- | | | | |
|-------------|---|-------------|--|
| 3 a: | $R_1 = \text{NH}_2$
$R_2 = \text{H}$ | 3 h: | $R_1 = \text{NHCOCH}_3$
$R_2 = \text{NH}_2$ |
| 3 b: | $R_1 = \text{NHCOCH}_3$
$R_2 = \text{H}$ | 3 i: | $R_1 = \text{NHCOCH}_3$
$R_2 = \text{SH}$ |
| 3 c: | $R_1 = \text{NHCOCH}_3$
$R_2 = \text{NO}_2$ | 3 j: | $R^1 = \text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
$R^2 = \text{H}$ |
| 3 d: | $R_1 = \text{NH}_2$
$R_2 = \text{NO}_2$ | 3 k: | $R^1 = \text{NO}_2$
$R^2 = \text{H}$ |
| 3 e: | $R_1 = \text{S}-\overset{\text{S}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
$R_2 = \text{NO}_2$ | 3 l: | $R^1 = \text{S}-\overset{\text{S}}{\text{S}}-\overset{\text{S}}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
$R^2 = \text{H}$ |
| 3 f: | $R_1 = \text{SH}$
$R_2 = \text{NO}_2$ | 3 m: | $R^1 = \text{S}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$
$R^2 = \text{NO}_2$ |
| 3 g: | $R_1 = \text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$
$R_2 = \text{NO}_2$ | | |

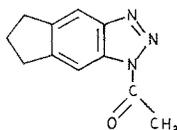
Die Bildung der Verbindungen **3 l** und **7** ließe sich dadurch erklären, daß etwas 6-Nitroindan-5-thiol (**3 f**), durch Hydrolyse gebildet, sofort mit ebenfalls entstandenem Dixanthogen in Reaktion tritt. Auf einen derartigen Reaktionsmechanismus wurde erst kürzlich hingewiesen⁴.



In sehr geringen Mengen gelang es, Indan und 2-Indanon zu isolieren und zu identifizieren.

Der naheliegende Versuch, über das N-(6-Amino-5-indanyl)-acetamid (**3 h**) zum N-(6-Mercapto-5-indanyl)-acetamid (**3 i**) zu gelangen, erschien auf Grund von Literaturangaben⁶ wenig aussichtsreich, da sich bei der Diazotierung solcher Acetylamino-o-amino-Verbindungen

im allgemeinen Triazole bilden. Eine analoge Reaktion ließ sich tatsächlich in unserem Fall bei der Diazotierung von **3 h** beobachten; es bildete sich das 1-Acetyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-*d*]-1,2,3-triazol (**8**).



8

Experimenteller Teil

4-Indan-carbaldehyd (**1 b**)

Die diazierte Lösung von 1 Mol 4-Aminoindan¹ wird mittels N-acetat auf pH 2—3 gebracht und unter gutem Rühren bei 10—15° so rasch wie möglich unter die Oberfläche einer 10proz. Formaldoxim-Lösung, in der 0,02 Mol CuSO₄ und 0,03 Mol Na₂SO₃ gelöst waren, eingebracht. Nach etwa 1stdg. Rühren wurde mit HCl angesäuert und 2 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach anschließender Wasserdampfdestillation wurde das Destillat mit NaHCO₃-Lösung neutralisiert, ausgeäthert, die Ätherphase mit NaHCO₃-Lösung und H₂O gewaschen und destilliert. Farbloses Öl, Sdp.₂₄ 136°, Ausb. 25—30%. Der Aldehyd konnte ohne weitere Reinigung gleich weiter umgesetzt werden.

MS: 146⁺ (*M*⁺) 146⁺ (100%); 117⁺ (97%); 115⁺ (58%); 145⁺ (35%); 116⁺ (32%); 91⁺ (14%).

5-(4-Indanylmethylen)rhodanin (**1 c**)

Zu einer kochenden Lösung von 3,66 g Rhodanin, 0,3 Ammonacetat, 5,7 ml Essigsäure in 60 ml Benzol wurden 4 g 4-Indan-carbaldehyd zugegeben und 1 Stde. mit einem Wasserabscheider gekocht. Nach 1 Stde. wurde der Wasserabscheider entfernt und so lange weiter unter Rückfluß erhitzt, bis die Kontrolle auf einer DC-Platte keinen Aldehyd mehr anzeigte (5 bis 10 Stdn.). Das gebildete 5-(Indanylmethylen)rhodanin (**1 c**) kristallisierte bereits während des Kochens aus (Vorsicht, Stoßen!). Nach Abkühlen saugt man das ausgefallene Produkt ab und kristallisiert mehrmals aus Alkohol um. Ausb. 81%, gelbe Nadeln, Schmp. 224—225°.

H-NMR (*DMSO*): m 2,0, *J* = 7 Hz (2 H); t 2,85, *J* = 7 Hz (2 H); t 3,0, *J* = 7 Hz (2 H); m 7,1—7,4 (3 H); s 7,5 ppm (1 H).

MS: 261⁺ (*M*⁺), 173⁺ (100%), 261⁺ (61%), 174⁺ (52%), 202⁺ (50%), 141⁺ (13%), 129⁺ (13%).

C₁₃H₁₁NOS₂. Ber. C 59,73, H 4,24, S 24,53, N 5,35.
Gef. C 59,76, H 4,30, S 24,24, N 5,29.

4-Indan- α -mercapto-propensäure (**1 d**)

3 g **1 c** wurden in 25 ml 15proz. NaOH suspendiert und so lange am Wasserbad erhitzt, bis alles in Lösung gegangen war. Nach raschem Ab-

kühlen auf 0 °C wurde unter gutem Rühren so schnell wie möglich mit kalter, 10proz. HCl angesäuert. Absaugen, Waschen mit kaltem Wasser und Umkristallisieren aus Benzol gibt gelborange Kristalle, die keinen scharfen Schmelzpunkt zeigen (170—176°), Ausb. 79—85%.

MS: 220⁺ (M⁺), 173⁺ (100%); 174⁺ (66%); 115⁺ (40%); 141⁺ (40%); 220⁺ (23%); 202⁺ (10%).

C₁₂H₁₂O₂S. Ber. C 65,45, H 5,45, S 14,56.

Gef. C 65,45, H 5,55, S 14,70.

5,6-Dihydro-4H-indeno[5,4-b]thiophen-2-carbonsäure (2 a)

Eine Lösung von 0,8 g Chlor (0,011 Mol) in 20 ml trockenem CCl₄ wird zu einer Lösung von 2,5 g β-Indanyl-α-mercaptoacrylsäure (0,011 Mol) in 20 ml trockenem CCl₄ zugetropft. Nach wenigen Minuten entsteht unter gleichzeitiger Entwicklung von HCl ein gelber Niederschlag. Man rührt noch 1 Stde. weiter, filtriert und engt das Filtrat am Rotationsverdampfer etwas ein, um den in Lösung gebliebenen Rest der Säure auszufällen. Die vereinigten Niederschläge kristallisiert man aus Isopropylalkohol um. Schmp. 220—220,5°, Ausb. 2,057 g (82,4%).

H-NMR (DMSO): m 2,2, *J* = 7 Hz (2 H); t 3,02, *J* = 7 Hz (2 H); t 3,18, *J* = 7 Hz (2 H); AB-System 7,6 (2 H); s 8,0 ppm (1 H).

MS: 218⁺ (M⁺), 218⁺ (100%); 173⁺ (97%); 217⁺ (51%); 171⁺ (37%); 129⁺ (30%).

C₁₂H₁₀O₂S. Ber. C 66,06, H 4,58, S 14,69.

Gef. C 65,95, H 4,70, S 14,50.

5,6-Dihydro-4H-indeno[5,4-b]thiophen (2 b)

1 g 2 a, 350 mg Kupferbronze und 7 ml trockenes Chinolin wurden unter N₂ 2 Std. bei 190—200° gerührt. Nach Abfiltrieren wurde das Filtrat in Äther aufgenommen und mit 6*N*-HCl dreimal gut durchgeschüttelt. Die Ätherphase wurde mit NaHCO₃-Lösung, dann mit H₂O gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abdampfen wurde das Rohprodukt an Kieselgel (Merck 0,05—0,02 mm ASTM) chromatographiert (Laufmittel PÄ*/Benzol 3:1) und aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 0,55 g (70%), Schmp. 34—34,5°.

H-NMR (CCl₄): Quintett 2,2, *J* = 7 Hz (2 H); t 3,08, *J* = 7 Hz (2 H); t 3,16, *J* = 7 Hz (2 H); AB-System 7,28 (2 H); AB-System 7,40 ppm (2 H).

MS: 174⁺ (M⁺), 173⁺ (100%); 174⁺ (85%); 129⁺ (17%); 171⁺ (15%); 45⁺ (10%); 86⁺ (10%).

C₁₁H₁₀S. Ber. C 75,85, H 5,74, S 18,40.

Gef. C 75,69, H 5,85, S 18,15.

5-Acetylaminoindan (3 b)²

H-NMR (CDCl₃): s 2,15 (3 H); m 2,08 (2 H); t 2,9 (4 H); s 7,13 (2 H); s 7,22 (1 H); s 8,0 ppm (1 H).

5-Acetylamino-6-nitroindan (3 c)² (Schmp. 108°)

H-NMR (CDCl₃): s 2,25 (3 H); m 2,20 (2 H); m 3,0 (4 H); s 8,08 (1 H); s 8,65 (1 H); s verbreitert 10,4 ppm (1 H).

* PÄ = Petroläther, Sdp. 60—90°.

5-Amino-6-nitroindan (**3 d**)² (Schmp. 133—134°, Benzol/*P*Ä*)

H-NMR (CDCl₃): m 2,1, *J* = 7 Hz (2 H); t 2,85, *J* = 7 Hz (4 H); s 5,75 (2 H); s 6,7 (1 H); s 8,0 ppm (1 H).

Darstellung und Isolierung von Äthyl-5-(6-nitroindanyl)-dithiocarbonat (**3 e**)

Das 5-Amino-6-nitroindan (**3 d**) wurde in heißer konz. HCl gelöst und sodann nach Zugabe von zerkleinertem Eis unter gutem Rühren bei 0—4° diazotiert. Nach Beendigung der Diazotierung wurde filtriert und mit Natriumbicarbonat vorsichtig unter ständigem Rühren und Kühlen auf pH 3,5—5 gebracht. Nach neuerlichem Filtrieren tropft man in eine auf 30—40° erwärmte wäßr. Lösung von Kaliumäthyl-dithiocarbonat. Das Rohprodukt, ein rotbraunes Öl, wird mit Äther extrahiert. Nach Waschen mit 10proz. NaOH und Wasser wurde getrocknet, der Äther abgedampft, das verbleibende rote Öl in *P*Ä/Benzol aufgenommen und an Kieselgel chromatographiert.

Äthyl-5-(6-nitroindanyl)-dithiocarbonat (**3 e**)

Gelbe Kristalle, Schmp. 69—70° (*P*Ä/Benzol).

MS: kein *M*⁺, 209⁺ (100%); 237⁺ (88%); 178⁺ (75%); 130⁺ (38%); 104⁺ (38%); 103⁺ (31%); 91⁺ (31%).

H-NMR (CDCl₃): t 1,32, *J* = 7 Hz (3 H); m 2,29, *J* = 7 Hz (2 H); t verbreitert 3,07, *J* = 7 Hz (4 H); Quartett 4,58, *J* = 7 Hz (2 H); s 7,5 (1 H); s 7,82 ppm (1 H).

IR: 1040 nm ($\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{---C---O---} \end{array}$); 1235 nm (—C=S); 1522 nm, 1350 nm (NO₂).

C₁₂H₁₃NO₃S₂. Ber. C 50,86, H 4,62, N 4,94, S 22,63.
Gef. C 50,95, H 4,63, N 4,88, S 22,40.

Die wichtigsten entstandenen Nebenprodukte (Ausbeute vor/nach Optimierung der Reaktion hinsichtlich **3 e**) sind nachfolgend angeführt:

Dithiokohlensäure-diäthylester (**4**)

MS: 150⁺ (*M*).

H-NMR (CCl₄): t 1,49, *J* = 7 Hz (3 H); t 1,34, *J* = 7 Hz (3 H); Quartett 2,8, *J* = 7 Hz (2 H); Quartett 4,71 ppm, *J* = 7 Hz (2 H).

IR: 1260 nm (C=S); 1025 nm ($\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ \text{---C---O---} \end{array}$).

Monothiokohlensäurediäthylester (**5**) (25—40%/15—20%)

MS: 134⁺ (*M*⁺).

H-NMR (CCl₄): t 1,52, *J* = 7 Hz (3 H); Quartett 4,68 ppm, *J* = 7 Hz (2 H).

* *P*Ä = Petroläther, Sdp. 60—90°.

Dixanthogen (6) (Schmp. 29°)

MS: kein M^+ ; 150⁺ (100%); 122⁺ (30%); 76⁺; 60⁺.

H-NMR (CDCl₃): t 1,43, $J = 7$ Hz (3 H); Quartett 4,75 ppm, $J = 7$ Hz (2 H).

S
||
—C—O—

IR: 1250 nm (C=S); 1020 nm (C—O—).

Äthyl-5-indanyl-dithiocarbonat (3 j) (Nebenmenge)*5-Nitroindan (3 k)* (6—10%/6—10%)*O-Äthyl-S-(5-nitroindanyl-6-thio)-xanthogenat (3 l)* (10—15%/4—6%)

Gelbe Kristalle, Schmp. 89,5° (P \ddot{A} /Benzol).

MS: 315⁺ (M^+); 178⁺ (100%); 146⁺ (57%); 91⁺ (40%); 211⁺ (38%); 135⁺ (31%); 163⁺ (29%); 115⁺ (28%); 103⁺ (28%); 162⁺ (25%).

H-NMR (CDCl₃; 100 MHz-Spektrum): t 1,38, $J = 7$ Hz (3 H); Quintett 2,4, $J = 7$ Hz (2 H); t verbreitert 3,02, $J = 7$ Hz (4 H); Quartett 4,68, $J = 7$ Hz (2 H); s 7,62 (1 H); s 8,06 ppm (1 H).

S
||
—C—O—

IR: 1035 nm (—C—O—); 1240 nm (C=S); 1340 nm, 1565 nm (NO₂).

C₁₂H₁₃NO₃S₃. Ber. C 45,12, H 4,10, S 30,11, N 4,38.

Gef. C 45,33, H 4,11, S 30,08, N 4,20.

Die Verbindung zersetzt sich bei der Kugelrohrdestillation (110°/0,1 Torr) zu **4**, **5**, **6** und **7**.

6,6'-Dinitroindanyl-5,5'-disulfid (7) (10—15%/8—10%)

Gelbe Kristalle, Schmp. 208° (P \ddot{A} /Benzol).

MS: 388⁺ (M^+), 146⁺ (100%); 194⁺ (78%); 178⁺ (77%); 91⁺ (44%); 103⁺ (37%); 118⁺ (37%).

H-NMR (CDCl₃): m 2,15 (4 H); m 2,94 (6 H); s 7,68 (2 H); s 8,15 ppm (2 H).

C₁₈H₁₆N₂O₄S₂. Ber. C 55,65, H 4,15, S 16,50, N 7,21.

Gef. C 55,73, H 4,18, S 16,34, N 7,08.

S-(6-Nitro-5-indanyl)-monothiokohlensäureäthylester (3 m) (Nebenmenge)

MS: 267⁺ (M^+), 178⁺ (100%); 104⁺ (72%); 131⁺ (59%); 130⁺ (57%); 91⁺ (41%); 115⁺ (22%); 118⁺ (22%).

H-NMR (CDCl₃): t 1,33, $J = 7$ Hz (3 H); m 2,24, $J = 7$ Hz (2 H); t verbreitert 3,01, $J = 7$ Hz (4 H); Quartett 4,29, $J = 7$ Hz (2 H); s 7,59 (1 H); s 7,79 ppm (1 H).

IR: 1735 nm (C=O); 1525 nm, 1350 nm (NO₂); 1100—1190 nm
O
||
—C—O—

5-Nitro-6-indanthiol (3 f)

6 g 5-(6-Nitroindanyl)-äthyl-dithiocarbonat (**3e**), gelöst in 30 ml Dioxan und 10 ml Äthanol, werden unter N₂, Rühren und Eiskühlung, zu 8,05 g

NaBH₄ (10fach ber. Menge), gelöst in 40 ml Äthanol und 10 ml H₂O, zutropfen gelassen; dann wird 1 Stde. bei Raumtemp. weitergerührt. Zutropfenlassen von 50 ml 2N-NaOH und 50 ml H₂O färbt die Lösung tiefrot. Nach zweimaligem Ausschütteln mit peroxidfreiem Äther wird die wäßr. alkal. Phase sofort unter Rühren und Einleiten von N₂ auf HCl/Eis getropft. Der gelbe, schaumige Niederschlag kristallisiert aus P \bar{A} /Benzol in schönen, gelben Nadeln. Schmp. 123°, Ausb. 90%.

MS: 195⁺ (M⁺), 104⁺ (100%); 130⁺ (88%); 131⁺ (86%); 178⁺ (65%); 103⁺ (59%); 77⁺ (53%); 78⁺ (48%); 91⁺ (48%); 115⁺ (48%); 116⁺ (41%).

H-NMR (CDCl₃): m 2,1 (2 H); t 2,9 (4 H); s 3,9 (1 H); s 7,2 (1 H); s 8,02 ppm (1 H).

C₉H₉NO₂S. Ber. C 55,33, H 4,64, N 7,16, S 16,41.

Gef. C 55,16, H 4,55, N 7,05, S 16,21.

N-(6-Amino-5-indanyl-acetamid) (3 h)

Die Nitroverbindung (3 c) wurde in Äthanol gelöst und an Pd/C bei Raumtemp. unter Atmosphärendruck hydriert. Ausb. 90%, Schmp. 176 bis 178° (Äthanol).

MS: 190⁺ (M⁺), 147⁺ (100%); 146⁺ (65%); 173⁺ (58%); 190⁺ (56%); 130⁺ (30%); 171⁺ (30%); 120⁺ (28%); 103⁺ (24%); 91⁺ (23%).

1-Acetyl-1,5,6,7-tetrahydro-indeno[5,6-d]-1,2,3-triazol (8)

entsteht bei der Diazotierung von 3 h; Schmp. 91°.

MS: 201⁺ (M⁺), 43⁺ (100%); 131⁺ (67%); 201⁺ (64%); 104⁺ (61%); 132⁺ (55%); 103⁺ (48%); 130⁺ (43%); 158⁺ (27%); 77⁺ (23%); 172⁺ (21%).

H-NMR (CDCl₃): m 2,2 (2 H); s 2,95 (3 H); t 3,06 (4 H); s 7,9 (1 H); s 8,12 ppm (1 H).

Die Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert und wurden mit dem Kofler-Heizmikroskop bestimmt. Die H-NMR-Spektren wurden, falls nicht anders angegeben, auf einem Varian T-60 unter Verwendung von TMS als inneren Standard aufgenommen. Die 100 MHz-Spektren wurden auf einem Varian XL-100 bestimmt. Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Spektrophotometer der Fa. Perkin-Elmer. Die gaschromatographische Kontrolle der einzelnen Syntheseschritte wurde auf einer 5-Fuß-1/8"-Säule, belegt mit 5% SE 30 auf Analabs ABS-Träger oder auf einer gleichen Säule, belegt mit 5% XE 60 auf Analabs und auf Glassäulen, 150 cm lang, Querschnitt 2 mm, gefüllt mit 3% SE 30 auf Chromosorb W, DMCS 100/120 durchgeführt. Als Gaschromatograph standen uns die Modelle 1200 und 1525 B der Fa. Varian zur Verfügung. Zur Hochdruckchromatographie wurde ein Eigenbaugerät mit einer Pumpe der Fa. Orlitta und einem UV-Detektor der Fa. Hupe-Busch verwendet. Chromatographiert wurde auf einer Säule (Länge 1 m, Querschnitt 4 mm), gefüllt mit Kieselgel [Merck 0,040—0,063 (Si 60)].

Für die Aufnahme der Massenspektren am Varian MAT 11 (GNOM) und die Unterstützung bei der Lösung analytischer Probleme danken wir Herrn Ing. H. Begutter. Das Massenspektrometer und der Gaschromatograph 1525 B wurden aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung angeschafft. Wir danken für die Unterstützung.

Literatur

- ¹ M. Pailer und H. Grünhaus, Mh. Chem. **105**, 1362 (1974).
- ² R. A. Barnes und G. R. Buchwalter, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 4199 (1952).
- ³ E. Campaigne und S. W. Osborn, J. Org. Chem. **22**, 561 (1957).
- ⁴ E. I. Stout, B. S. Shasha und W. M. Doane, J. Org. Chem. **39**, 562 (1974).
- ⁵ B. D. Tilak, Proc. Indian Acad. Sci. **A 36**, 405 (1952).
- ⁶ Houben-Weyl, 4. Aufl., Band X/3; 39. Stuttgart: Thieme.
- ⁷ W. F. Beech, J. Chem. Soc. **1954**, 1297.
- ⁸ P. M. Chakrabarti, N. B. Chapman und K. Clarke, Tetrahedron **25**, 2781 (1969).
- ⁹ E. Campaigne und R. E. Cline, J. Org. Chem. **21**, 32 (1956).
- ¹⁰ E. Campaigne, Chem. Revs. **39**, 20 (1946).
- ¹¹ N. B. Chapman, R. M. Scrowston und T. M. Sutton, J. Chem. Soc. Perkin I **1972**, 3011.
- ¹² M. Pailer und H. Grünhaus, Mh. Chem. **104**, 331 (1973).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Prof. Dr. M. Pailer
Pharmazeutisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 10
A-1090 Wien
Österreich*