

Piperidin eine klare, braune Lösung, die nach 12 h i. Vak. eingeengt wurde. Mit Wasser gelbe Kristalle. Schmp. 168–169° (Lit.<sup>9)</sup>: 170–171°); Ausb. 80 %.

#### Umsetzung von **8a** mit Phenylhydrazin

A) 1.0 g (2.5 mmol) **8a** und 1.35 g (12.5 mmol) Phenylhydrazin wurden in 10 ml Ethanol 5 min zum Sieden erhitzt, heiß filtriert und gekühlt. Ziegelrote Kristalle von *1,3-Bis-(phenylhydrazono)-2-indanon* (**21**), Schmp. 211° (Lit.<sup>11)</sup>: 211°), Ausb. 0.30 g (36 %). IR: 1640 (C=O), 1580 und 1540 cm<sup>-1</sup> (2C=N).

B) Wie vorstehend in 10 ml Eisessig. Dunkelviolette Kristallnadeln von *1,2,3-Indantrion-tris-phenylhydrazon* (**22**), Schmp. 241–248° (Lit.<sup>11)</sup>: 248–250°, Ausb. 0.20 g (23 %).

#### Literatur

3. Mitt.: W. Hanefeld und D. Kluck, Arch. Pharm. (Weinheim) **314**, 799 (1981).
- W. Hanefeld, auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 26. 9. 80 in Regensburg.
- Teil der Dissertation D. Kluck, Hamburg 1981.
- W. Hanefeld und D. Kluck, Arch. Pharm. (Weinheim) **311**, 698 (1978).
- W. Hanefeld und D. Kluck, Synthesis **1981**, 229.
- I. L. Knunjanz und G. A. Sokolski, Angew. Chem. **84**, 623 (1972).
- J. F. King und M. Aslam, Synthesis **1980**, 285.
- W. Autenrieth und R. Bernheim, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**, 3800 (1904).
- H. Sterk, H. Junek und W. Remp, Z. Naturforsch. B **25**, 480 (1970).
- E. Ozola und S. Germane, Khim. Farm. Zh. **10**, 45 (1976); C. A. **85**, 56706 (1976).
- M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964).
- W. Hanefeld, Arch. Pharm. (Weinheim) **309**, 161 (1976).
- B. Johnson und J. M. Sprague, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1351 (1936).
- W. E. Truce, D. J. Abraham und P. Son, J. Org. Chem. **32**, 994 (1967). [Ph397]

Arch. Pharm. (Weinheim) **315**, 068–078 (1982)

#### Untersuchungen an $\beta$ -Sul-tonen, 5. Mitt.<sup>1)</sup>

### Zur Reaktion von vicinalen Polycarbonylverbindungen mit Alkansulfonylhalogeniden und Triethylamin<sup>2,3)</sup>, Teil 2

Wolfgang Hanefeld\* und Detlef Kluck

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Hamburg, Laufgraben 28, 2000 Hamburg 13  
Eingegangen am 2. März 1981

Die in Teil 1 dargestellten (2-Chlor-1,3-dioxo-indan-2-yl)-methansulfonate **1** lieferten mit Phosphor-pentachlorid teilweise die Sulfonylchloride **2**, aber auch das Abbauprodukt **3** sowie das Bis-acyl-ke-tendichlorid **7**. Mit Aminen reagierte **2** nicht zu den Sulfonamiden **9**, sondern zu den 2-Amino-me-thyliden-1,3-indanionen **10**.

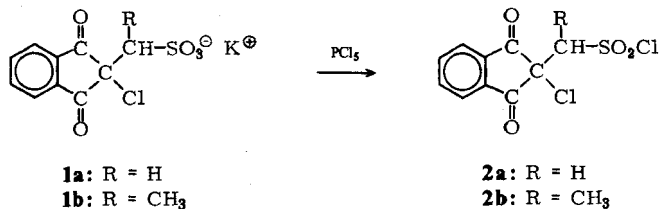
**Investigations of  $\beta$ -Sultones, V<sup>1)</sup>: On the Reaction of Vicinal Polycarbonyl Compounds with Alkanesulfonyl Halides and Triethylamine<sup>2,3)</sup>, Part. 2.**

The 2-chloro-1,3-dioxoindane-2-yl methanesulfonates **1**, whose synthesis was described in part 1, react with phosphorus pentachloride to yield the sulfonyl chlorides **2**, the decomposition product **3** and the diacylketene dichloride **7**. With amines, compounds **2** afford the 2-(aminomethylene)-1,3-indanediones **10**, rather than the sulfonamides **9**.

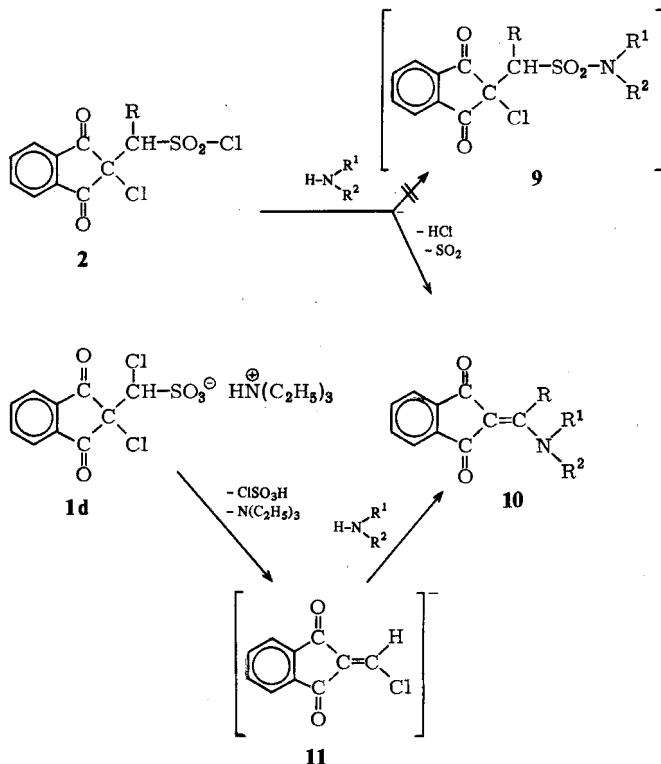
Die in Teil 1 beschriebenen (2-Chlor-1,3-dioxo-indan-2-yl)-methansulfonate **1** sollten nach Überführung in die Sulfonylchloride **2** zu den Sulfonamiden **9** umgesetzt werden, wobei verschiedene Besonderheiten auftraten. Während **1a** und **1b** mit Phosphorpentachlorid glatt zu den Sulfonylchloriden **2a** und **2b** reagierten, konnte aus **1c** kein entsprechendes Sulfonylchlorid **2c** erhalten werden, sondern das 2-(2-Propyliden)-1,3-indandion (**3**). Ausgehend von der Tatsache, daß Sulfonylchloride ohne  $\alpha$ -ständiges, aber mit  $\beta$ -ständigem Wasserstoffatom bei thermischer Belastung unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid in Olefine übergehen<sup>4,5)</sup>, kann hier angenommen werden, daß intermediär gebildetes **2c** unter Chlor- und Schwefeldioxidabspaltung in **3** übergeht, begünstigt durch den stark positivierten Charakter des ringständigen Chlorsatoms. Die Struktur **3** wurde durch Gegensynthese aus **4**<sup>6)</sup> bewiesen. Auch das  $\alpha,\beta$ -Dichlorsulfonat **1d** lieferte mit einem Gemisch aus Phosphorpentachlorid und Phosphoroxichlorid kein Sulfonylchlorid **2d** sondern ein Gemisch dreier Verbindungen, woraus auf folgenden Reaktionsverlauf geschlossen wurde: Zunächst erfolgt Chlorierung in  $\alpha$ -Stellung von **1d** zum isolierbaren  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlorsulfonat **5**, das aber weitgehend weiterreagiert zum Hauptprodukt 2-Dichlormethyliden-1,3-indandion (**7**), durch dessen Carbonylchlorierung geringe Mengen **8** gebildet werden. Für die Umwandlung von **5** in **7** kann entweder angenommen werden, daß nach Bildung des Sulfonylchlorids **6** hieraus Chlor und Schwefeldioxid eliminiert werden oder daß aus **5** Chlorsulfonsäure und Amin unter Bildung der Doppelbindung abgespalten werden. Während uns kein Beispiel einer solchen Olefinbildung durch Chlorsulfonsäureeliminierung bekannt ist, wurde die umgekehrte Reaktion, d.h. Chlorsulfonsäureaddition an Olefine zu  $\beta$ -Chlorsulfonsäuren, beschrieben<sup>7)</sup>.

Alle Versuche, die Sulfonylchloride **2a** und **b** mit Aminen in die Sulfonamide **9** zu überführen, ergaben unter Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxideliminierung die 2-Aminomethyliden-1,3-indandione **10** (Tab. 1).

**Schema 1:** Reaktionen von **1** mit Phosphorchloriden





**Schema 2:** Bildung der 2-Aminomethyliden-1,3-indandione **10**

Entsprechende Verbindungen mit vinyloger Säureamid-, -hydrazid oder Hydroxamsäurestruktur resultierten auch aus den Umsetzungen des  $\alpha,\beta$ -Dichlorsulfonats **1d** mit primären oder sekundären Aminen, Phenylhydrazinen oder Hydroxylamin. Man kann annehmen, daß **1d** unter Baseneinwirkung zunächst Chlorsulfonsäure abspaltet zum vinylogeren Säurechlorid **11**, das sich mit den Stickstoffbasen zu den Aminomethylidenverbindungen **10** umsetzt. Die Strukturen **10** wurden größtenteils durch Gegensynthesen nach bekannten Verfahren und Schmelzpunkt- sowie IR-Vergleich gesichert.

Das bereits früher aus 2-Acetyl-1,3-indandion und Anilin dargestellte <sup>9)</sup> **10e** verfügt über eine schwache Antitumorwirksamkeit <sup>10)</sup>.

Die für die Verbindungsklasse **10** charakteristische Fähigkeit zu Transaminierungsreaktionen <sup>15)</sup> ließ sich an **10h** zeigen, das mit 4-Chlorphenylhydrazin zum Hydrazone **10h** reagierte. Durch Kalilauge wurde **10h** bei Raumtemperatur zu Kalium-1,3-dioxo-indanylidene-methanolat (**12**) verseift, nach Erhitzen wurde jedoch das bekannte 2-(1,3-Dioxo-indanylidene-methyl)-1,3-indandion (**14**) <sup>13)</sup> isoliert, das durch Aldolkondensation des durch thermische Decarboxylierung von **12** entstandenen **13** mit weiterem **12** gebildet wurde.

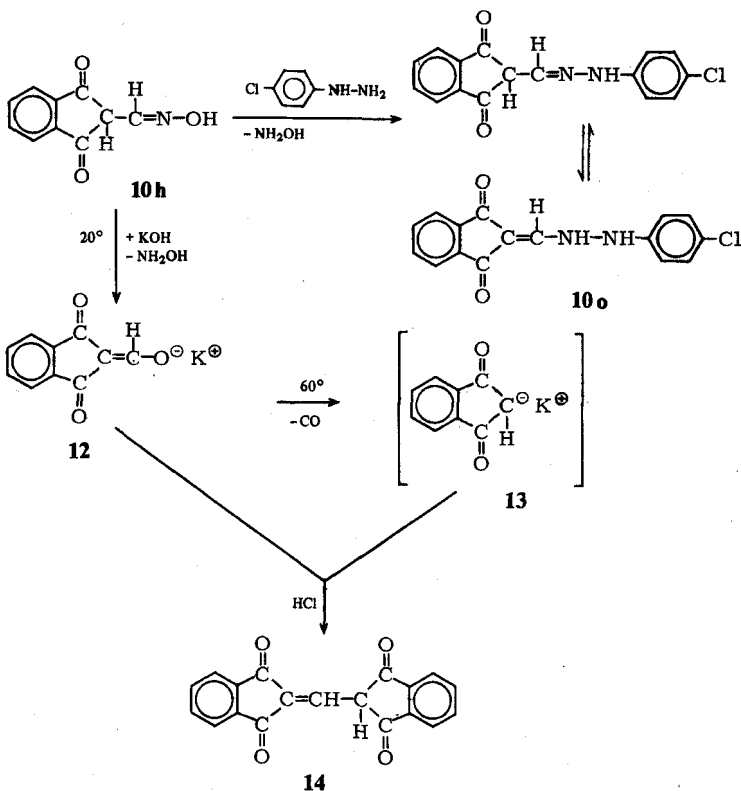
Da von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen mit zwei  $\beta$ -ständigen Chloratomen bekannt ist, daß schon bei Raumtemperatur ein Austausch beider Chloratome gegen

Tab. 1: 2-Aminomethyliden-1,3-indandione 10

10	R	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Schmp. <sup>o</sup>	Ausb. (%)	Summenformel (Molmasse)	Ber.: Gef.: Cl N	Analyse
a	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	144–146 (Lit. <sup>8</sup> ): 144–145)	49			
b	H	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –		161–164 (Lit. <sup>1</sup> ): 161–164)	82			
c	H	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> –		168–169 (Lit. <sup>1</sup> ): 168–169)	88			
d	CH <sub>3</sub>	–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –O–(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> –		142–145	39	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>3</sub> (257.3)	5.4 5.2	
e	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	130–131 (Lit. <sup>9,10</sup> ): 137–138)	85			
f	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	125–127	61	C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> NO <sub>2</sub> (277.3)	5.1 5.1	
g	H	H	H	208–210 (Lit. <sup>11</sup> ): 210)	64			
h	H	H	OH	205 (Lit. <sup>12</sup> ): 205)	95			
i	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> –NH	220 (Lit. <sup>13</sup> ): 220)	68			
j	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	193–197 (Lit. <sup>13</sup> ): 191; Lit. <sup>14</sup> ): 197–198)	96			
k	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	103–105	91	C <sub>17</sub> H <sub>13</sub> NO <sub>2</sub> (263.3)	5.3 5.1	
l	H	H	4–Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	234–235	14	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub> ClNO <sub>2</sub> (283.7)	12.5 12.2	4.9 4.9
m	H	H	CH <sub>3</sub>	259–260 (Lit. <sup>15,16</sup> ): im Ref. keine Angabe)	96			
n	H	H	CH <sub>2</sub> =CH–CH <sub>2</sub>	154	94	C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>2</sub> (213.2)	6.6 6.6	
o	H	H	4–Cl–C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> –NH	205	67	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (298.7)	11.9 12.2	9.4 9.3

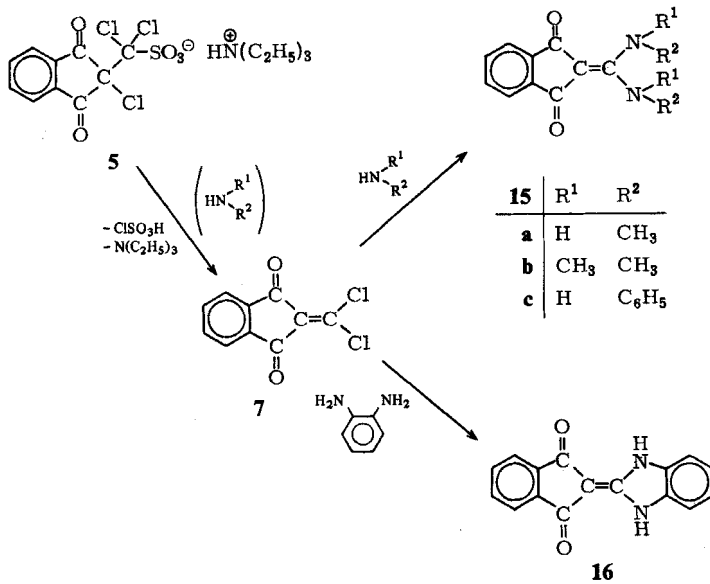
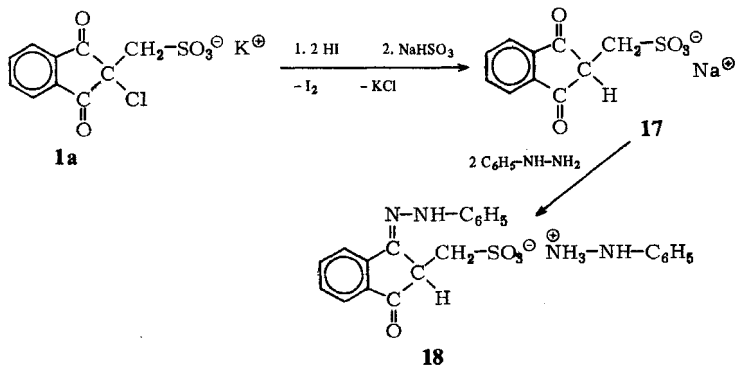
Anilin stattfindet<sup>17)</sup>, haben wir das mit diesen strukturellen Gegebenheiten ausgestattete Bisacyl-ketendichlorid **7** mit einigen primären und sekundären Aminen umgesetzt und die erwarteten Bisacyl-ketenaminale **15** bzw. mit *o*-Phenylendiamin das Benzimidazolinderivat **16** erhalten, dessen Struktur durch eine bekannte Gegensynthese aus Phthalsäureanhydrid und 2-Methylbenzimidazol<sup>18)</sup> gesichert wurde. Zu identischen Verbindungen **15c** und **16** kommt man auch durch Aminbehandlung des  $\alpha,\alpha,\beta$ -Trichlorsulfonats **5**. Postuliert man wiederum die schon erwähnte Eliminierung von Chlorsulfonsäure unter Baseneinfluss, resultiert **7**, das wie schon gezeigt, weiterreagiert.

**Schema 3: Reaktionen von 10h**



Bei Versuchen, das äußerst reaktionsträge Chloratom in **1a** zur Umsetzung zu bringen, konnte durch Erhitzen mit Iodwasserstoffsäure durch reduktive Chloreeliminierung **17** erhalten werden, das bei der Derivatisierung mit doppelt molarer Menge Phenylhydrazin nicht das 1,3-Bisphenylhydrazon ergab, sondern das Phenylhydraziniumsalz des Monohydrazonderivates **18**.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Bereitstellung von Forschungsmitteln.

**Schema 4: Bildung von Bisacyl-ketenaminalen****Schema 5: Umwandlungsreaktionen von 1a****Experimenteller Teil**

Benutzte Geräte<sup>19)</sup>.

**(2-Chlor-1,3-dioxo-indan-2-yl)-methansulfonylchlorid (2a)**

6.25 g (0.02 mol) **1a**<sup>1)</sup> und 4.2 g (0.02 mol)  $\text{PCl}_5$  wurden 1 h auf 80° erhitzt, auf Eis gegossen und zweimal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Nach Waschen mit Eiswasser, Trocknen über Natriumsulfat und Einengen schwachgelbe Kristalle. Schmp. 150–153° (THF/Petrolether), Ausb.

4.0 g (68 %). Auch i.Vak. Zersetzung unter Rotfärbung innerhalb weniger Tage.  $C_{10}H_6Cl_2O_4S$  (293.1) Ber. Cl 24.2 S 10.9 Gef. Cl 23.8 S 11.1. IR: 1770 und 1740 (2 C=O), 1255 und 1170  $cm^{-1}$  ( $SO_2$ ).

**1-(2-Chlor-1,3-dioxo-indan-2-yl)-ethansulfonylchlorid (2b)**

Wie vorstehend aus 6.5 g (0.02 mol) **1b**<sup>1</sup>) und 4.2 g (0.02 mol)  $PCl_5$ . Schmp. 117–119°, Ausb. 4.4 g (72 %).  $C_{11}H_8Cl_2O_4S$  (307.2) Ber. Cl 23.1 S 10.4 Gef. Cl 22.8 S 10.6. IR: 1770 und 1740 (2 C=O), 1260 und 1175  $cm^{-1}$  ( $SO_2$ ).

**2-(2-Propyliden)-1,3-indandion (3)**

Wie vorstehend aus 3.4 g (0.01 mol) **1c**<sup>1</sup>) und 2.1 g (0.01 mol)  $PCl_5$ . Schmp. 141° (Dioxan/Wasser) (Lit.<sup>6)</sup>: 145°), Ausb. 0.6 g (32 %). IR: 1715 und 1680 (2 C=O), 1620  $cm^{-1}$  (C=C).

**Umsetzung von 1d mit  $PCl_5/POCl_3$**

8.2 g (0.02 mol) **1d**<sup>1</sup>) wurden mit 8.4 g (0.04 mol)  $PCl_5$  und 4.0 g (0.032 mol)  $POCl_3$  2 h auf 80° erwärmt und nach Abkühlen in 50 ml Chloroform suspendiert, dann unter Feuchtigkeitsausschluß filtriert (Filtrat I). Der Rückstand wurde zweimal mit je 10 ml Chloroform gewaschen, mit 100 ml siedendem Chloroform behandelt und heiß filtriert (Filtrat II). Der Rückstand wurde aus Ethanol/Wasser zu farblosen Kristallen von *Triethylammonium-1-(2-chlor-1,3-dioxo-indan-2-yl)-dichlormethansulfonat (5)* umgefällt. Schmp. 209–211°, Ausb. 0.5 g (6 %).  $C_6H_{16}N \cdot C_{10}H_4Cl_3O_5S$  (444.8) Ber. Cl 23.9 N 3.1 S 7.2 Gef. Cl 24.1 N 3.0 S 7.4. IR: 2900–2700 (NH), 1750 und 1720 (2 C=O), 1205  $cm^{-1}$  ( $SO_2$ ). Das Filtrat I wurde zur  $PCl_5/POCl_3$ -Hydrolyse mit Eiswasser ausgeschüttelt, anschließend mit 30 ml 5-proz. Natriumhydrogenkarbonatlösung und noch zweimal mit 50 ml Wasser. Nach Einengen der Chloroformphase blaßgelbe Kristalle von *3,3-Dichlor-2-dichlormethyliden-1-indanon (8)*, Schmp. 104–107° (Chloroform/Petrolether), Ausb. 1.0 g (18 %).  $C_{10}H_4Cl_4O$  (282.0) Ber. Cl 50.3, Gef. Cl 50.3. Das Filtrat II gab beim Kühlen schwachgelbe Kristalle von *2-Dichlormethyliden-1,3-indandion (7)*, Schmp. 203–205° (Chloroform), Ausb. 3.0 g (66 %).  $C_{10}H_4Cl_2O_2$  (227.1) Ber. Cl 31.2 Gef. Cl 31.5

**2-Dimethylaminomethyliden-1,3-indandion (10a):**

2.9 g (0.01 mol) **2a** wurden in 20 ml Chloroform mit 10 ml 33proz. ethanolischer Dimethylaminlösung 20 min zum Sieden erhitzt. Beim Kühlen auf 4° gelbe Kristallnadeln. IR: 1720 und 1670  $cm^{-1}$  (2 C=O).

**2-(Morpholinomethyliden)-1,3-indandion (10b)**

Zu einer Lösung von 2.9 g (0.01 mol) **2a** in 50 ml Ether wurde unter Rühren eine Lösung von 1.7 g (0.02 mol) Morpholin in 25 ml Ether getropft. Nach 1 h Kristalle mit Wasser gewaschen, umkristallisiert aus 70proz. Ethanol.

**2-(Piperidinomethyliden)-1,3-indandion (10c)**

Wie vorstehend aus 2.9 g (0.01 mol) **2a** und 1.7 g (0.02 mol) Piperidin.

**2-(1-Morpholino-ethyliden)-1,3-indandion (10d)**

0.3 g (1 mmol) **2b** in 10 ml Chloroform wurden mit 0.35 g (4 mmol) Morpholin 2 min zum Sieden erhitzt. Nach Ausschütteln mit Wasser gab die Chloroformphase mit Petrolether gelbe Kristalle. IR: 1700 und 1670 (2 C=O), 1615  $cm^{-1}$  (C=C).



**2-(1-Anilino-ethyliden)-1,3-indandion (10e)**

Wie vorstehend aus 0.3 g (1 mmol) **2b** und 0.4 g (4 mmol) Anilin. IR: 3200 (NH), 1700 und 1655 (2 C=O), 1600–1570  $\text{cm}^{-1}$  (C=C,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

**2-[1-(N-Methylamino)-ethyliden]-1,3-indandion (10f)**

Wie vorstehend aus 0.3 g (1 mmol) **2b** und 0.45 g (4 mmol) N-Methylanilin. Aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. IR: 1700 und 1650 (2 C=O), 1540  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

**2-Aminomethyliden-1,3-indandion (10g)**

2.9 g (0.01 mol) **2a** in 10 ml THF wurden mit 1 ml konz. Ammoniak unter Eiskühlung versetzt. Nach 2 h gelbe Kristalle. IR: 3250 ( $\text{NH}_2$ ), 1720 und 1670  $\text{cm}^{-1}$  (2 C=O).

**2-(Hydroxyaminomethyliden)-1,3-indandion (10h)**

4.1 g (0.01 mol) **1d** und 2.1 g (0.03 mol) Hydroxylaminhydrochlorid wurden in 50 ml Wasser gelöst und mit 30 ml 1 N-NaOH versetzt. Nach 2 h orangefarbene Kristalle. Aus 70proz. Ethanol umkristallisiert. IR: 3500, 3400, 3000–2700 (OH, NH), 1695  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

**1,3-Dioxo-indan-2-carbaldehyd-phenylhydrazon (10i)**

2.05 g (5 mmol) **1d** wurden in 50 ml 50proz. Ethanol gelöst und mit einer Lösung von 3.1 g (30 mmol) Phenylhydrazin in 10 ml Ethanol versetzt. Nach 12 h bei 4° gelbe Kristalle. IR: 3200 (NH), 1700  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

**2-(Anilinomethyliden)-1,3-indandion (10j)**

1.0 g (2.5 mmol) **1d** in 30 ml Wasser und 1.0 g (10 mmol) Anilin in 30 ml Ethanol ergaben 24 h nach Zusammengeben gelbe Kristalle. IR: 1700 und 1650 (2 C=O), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

**2-(N-Methylanilinomethyliden)-1,3-indandion (10k)**

Wie vorstehend aus 1.0 g (2.5 mmol) **1d** und 0.3 g (2.5 mmol) N-Methylanilin mit 1.0 g (10 mmol) Triethylamin als Säurefänger. IR: 1700 und 1640  $\text{cm}^{-1}$  (2 C=O).

**2-(4-Chloranilinomethyliden)-1,3-indandion (10l)**

1.0 g (2.5 mmol) **1d** und 1.3 g (0.01 mol) 4-Chloranilin wurden in 30 ml Wasser 30 min zum Sieden erhitzt. Nach Köhlen abgesetztes schwarzes Öl wurde in 10 ml 37proz. Salzsäure aufgenommen und mit 10 ml Ether geschüttelt. Nach 4 h gelbe Kristalle an der Phasengrenzfläche. Aus Ethanol umkristallisiert. IR: 1705 und 1650–1630 (2 C=O), 1585  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

**2-Methylaminomethyliden-1,3-indandion (10m)**

4.1 g (0.01 mol) **1d** wurden in 20 ml Ethanol suspendiert und mit 5 ml 33proz. ethanol. Methylaminlösung 12 h gerührt. Orangefarbene Kristalle aus Ethanol/Chloroform. IR: 3250 (NH), 1700 und 1660 (2 C=O), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

**2-Allylaminomethyliden-1,3-indandion (10n)**

Wie vorstehend aus 4.1 g (0.01 mol) **1d** und 2.3 g (0.04 mol) Allylamin. Gelbe Kristalle aus 70proz. Ethanol. IR: 3250 (NH), 1710 und 1665 (2 C=O), 1650  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

*1,3-Dioxo-indan-2-carbaldehyd-(4-chlorphenylhydrazon) (10o)*

0.2 g (1 mmol) **10h** und 0.2 g (1 mmol) 4-Chlorphenylhydrazinhydrochlorid wurden in 10 ml 50proz. Ethanol bis zur Auflösung erwärmt. Nach 24 h gelbe Kristallnadeln. IR: 3260 (NH), 1705 und 1655  $\text{cm}^{-1}$  (2 C=O).

*Alkalisplaltung von 10h*

A) 1.9 g (0.01 mol) **10h** wurden in 10 ml Ethanol gelöst und mit 10 ml 10proz. Kalilauge versetzt. Nach 12 h gelbe Kristallnadeln von *Kalium-(1,3-dioxo-indan-2-yliden)-methanolat (12)*, Schmp. 360°, Ausb. 2.0 g (94 %).  $\text{KC}_{10}\text{H}_5\text{O}_3$  (212.3) IR: 1710 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  (2 C=O).

B) 1.9 g (0.01 mol) **10h** wurden in 20 ml 10proz. Kalilauge 20 min auf 60° erwärmt. Nach Ansäuern mit 10proz. Salzsäure dunkelrote Kristallnadeln von *2-(1,3-Dioxo-indanyliden-methyl)-1,3-indandion (14)*, Schmp. > 295° (Zers.) (Lit.<sup>13)</sup>; 308°), Ausb. 1.0 g (33 %).

*2-[Bis-(methylamino)-methyliden]-1,3-indandion (15a)*

0.25 g (1 mmol) **7** und 0.5 g (5 mmol) 33proz. ethanol. Methylaminlösung wurden in 10 ml Ethanol 2 min zum Sieden erhitzt. Beim Kühlen Kristalle, Schmp. 220–221° (Zers.) (Ethanol/Ether), Ausb. 0.20 g (93 %).  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$  (216.2) Ber. N 13.0 Gef. N 13.0. IR: 3150 (NH), 1640  $\text{cm}^{-1}$  (C=O).

*2-[Bis-(dimethylamino)-methyliden]-1,3-indandion (15b)*

Wie vorstehend aus 0.25 g (1 mmol) **7** und 0.5 g (4 mmol) 33proz. ethanol. Dimethylaminlösung. Schmp. 143–144°, Ausb. 0.20 g (82 %).  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (244.3) Ber. N 11.5 Gef. N 11.5. IR: 1670 und 1650 (2 C=O), 1585–1555  $\text{cm}^{-1}$  (Aromat, C=C).

*2-[Bis-(anilino)-methyliden]-1,3-indandion (15c)*

A) Wie vorstehend aus 0.25 g (1 mmol) **7** und 0.4 g (4 mmol) Anilin. Ausb. 0.25 g (74 %).

B) 0.9 g (2 mmol) **5** wurden in 20 ml Wasser gelöst und mit 0.95 g (10 mmol) Anilin in 20 ml Ethanol versetzt. Nach 48 h bei 20° gelbe Kristalle, Ausb. 0.3 g (48 %).

Nach A) und B) Schmp. und Mischschmp. 204° (Ethanol/Ether).  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$  (340.4) Ber. N 8.2 Gef. N 8.1. Nach A) und B) identisches IR: 1660 und 1640 (2 C=O), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

*2-(Benzimidazolin-2-yliden)-1,3-indandion (16)*

A) 0.20 g (0.45 mmol) **5** und 0.4 g (3 mmol) o-Phenylendiamin wurden in 10 ml Wasser 20 min zum Sieden erhitzt. Der braune Niederschlag wurde heiß abfiltriert und mit Wasser chloridfrei gewaschen. Ausb. 0.10 g (85 %).

B) 4.5 g (0.01 mol) **7** wurden in 20 ml THF gelöst und mit einer Lösung von 1.1 g (0.01 mol) o-Phenylendiamin und 2.0 g (0.02 mol) Triethylamin in 20 ml THF tropfenweise versetzt, so daß schwaches Sieden eintrat. Nach Kühlen braunen Niederschlag mit Wasser gewaschen und mit Ethanol ausgekocht. Ausb. 4.5 g (86 %).

Nach A) und B) Schmp. > 360 (Lit.<sup>18)</sup>; > 500°). Nach A) und B) identisches IR: 3100–2900 (NH), 1660 (C=O), 1620  $\text{cm}^{-1}$  (C=C).

*Natrium-(1,3-dioxo-indan-2-yl)-methansulfonat (17)*

1.6 g (5 mmol) **1a** wurden 24 h in 10 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure bei 20° gerührt. Nach Zutropfen von 5proz. Natriumhydrogensulfidlösung bis zum Verschwinden der Iodfärbung fielen nach Kühlen auf 0° aus der gelben Lösung farblose Kristalle. Schmelzverhalten: ab 210° Rotfärbung, bei 250° Verkohlung. Ausb. 1.0 g (76 %).  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_5\text{S}$  (262.2) Ber. S 12.2 Gef. S 12.1. IR: 1745 und 1700 (2 C=O), 1350 und 1190  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{SO}_2$ ). Natriumnachweis als Hexahydroxo-antimonat.

**Phenylhydrazinium-(1-oxo-3-phenylhydrazono-indan-2-yl)-methansulfonat (18)**

0.26 g (1 mmol) **17** wurden in 10 ml 0.01 N-HCl gelöst und mit einer Lösung von 0.3 g (2 mmol) Phenylhydrazinhydrochlorid in 5 ml Wasser versetzt. Nach 18 h gelbe Kristalle, stark hygroskopisch. Schmelzverhalten: ab 110° Rotfärbung, 136° Zers. Ausb. 0.20 g (46%).  $C_6H_9N_2 \cdot C_{16}H_{13}N_2O_4S$  (438.3) Ber. N 12.8 S 7.3 Gef. N 11.6 S 7.2. IR: 3200–2700 ( $NH_3$ , NH), 1700 (C=O), 1135  $cm^{-1}$  ( $SO_2$ ).

**Literatur**

4. Mitt.: W. Hanefeld und D. Kluck, Arch. Pharm. (Weinheim) 515, 57 (1982).
- W. Hanefeld, auszugsweise vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 26.9.1980 in Regensburg.
- Teil der Dissertation D. Kluck, Hamburg 1981.
- G.G. Geiseler und H. Reinhardt, Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main) 28, 24 (1961).
- J.F. King und D.R.K. Harding, J. Am. Chem. Soc. 98, 3312 (1976).
- H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner und A.M. Braun, Helv. Chim. Acta 55, 1459 (1972).
- Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 9, S. 352, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.
- H. Sterk, H. Junek und W. Remp, Z. Naturforsch. B 25, 480 (1970).
- A.Y. Strakow, M. Sulca und A. Luse, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. 1969, 480; C.A. 72, 55061 (1970).
- H. Yuki et al., Yakugaku Zasshi, 96, 536 (1976); C.A. 85, 40647 (1976).
- G. Errera, Gazz. Chim. Ital. 33, I, 417 (1903).
- G. Errera, ibid. 33, II, 153 (1903).
- L. Wolff und R. Hercher, Justus Liebigs Ann. Chem. 399, 278 (1913).
- V. Petrow, J. Saper und B. Sturgeon, J. Chem. Soc. 1949, 2134.
- E. Ozola, L. Vilhelma und A. Arens, Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Kim. Ser. 1972, 315; C.A. 77, 88122 (1972).
- E.M. Belevich, E. Gudriniece und J. Paulins, ibid. Ser. 1973, 64; C.A. 78, 135921 (1973).
- A. Roeder und H.J. Becker, Justus Liebigs Ann. Chem. 597, 214 (1955).
- D.G. Manly, A. Richardson, A.M. Stock, C.H. Tilford und E.D. Amstutz, J. Org. Chem. 23, 373 (1958).
- W. Hanefeld, Arch. Pharm. (Weinheim) 309, 161 (1976).

[Ph 398]