

**Literatur**

- 1 P. Messinger und R. v. Vietinghoff-Scheel, Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 806 (1985).
- 2 E. P. Kohler und R. G. Larsen, J. Am. Chem. Soc. 57, 1448 (1935); *ibid.* 58, 1518 (1936).
- 3 R. O. Hutchins, C. A. Milewski und B. E. Maryanoff, J. Am. Chem. Soc. 95, 3662 (1973) und dort zit. Lit.
- 4 P. Messinger und H. Greve, Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 688 (1980).
- 5 P. Messinger, Pharmazie 29, 172 (1974).
- 6 D. Dieterich in Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl. Bd. 7/2a S. 893 ff., G. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.
- 7 O. R. Hansen und R. Hammer, Acta Chem. Scand. 7, 1331 (1953).
- 8 C. Mannich und O. Hieronimus, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 75, 49 (1942).
- 9 D. W. Adamson und J. W. Billingham, J. Chem. Soc. 1950, 1039.
- 10 F. F. Blicke und J. H. Burckhalter, J. Am. Chem. Soc. 64, 451 (1942).

[Ph 984]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 968–976 (1985)

## Kondensation von Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithiolen zu Diindeno[2,1-*b* : 1',2'-*e*]thiopyran-Derivaten

Klaus Hartke\*, Wolfgang Hoederath und Dieter Krampitz

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg, Marbacher Weg 6,  
D-3550 Marburg/Lahn  
Eingegangen am 16. August 1984

---

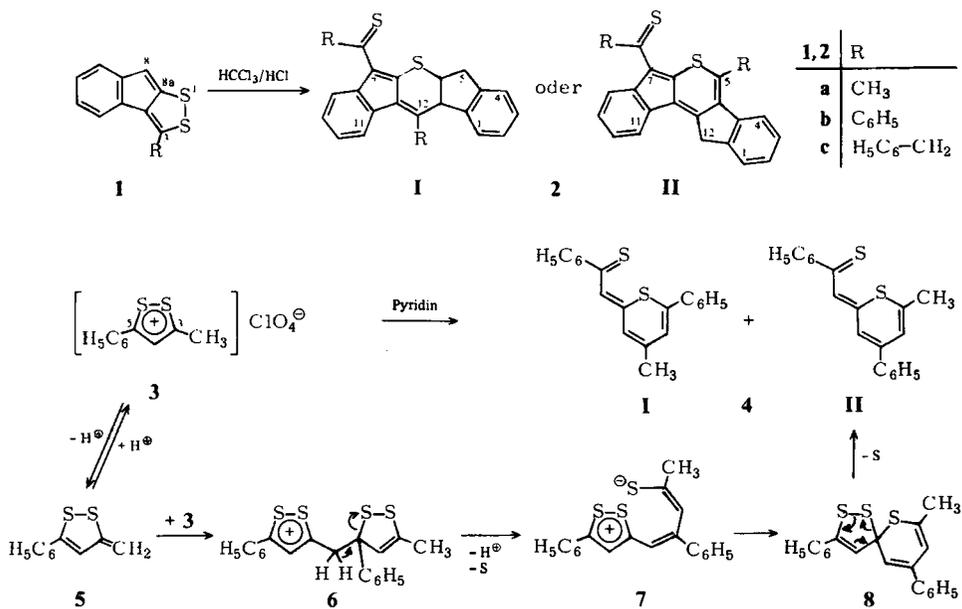
Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithiole **1** „dimerisieren“ unter Säurekatalyse und Verlust von zwei Schwefelatomen zu Diindeno-thiopyranen **2I/2II**. Eine analoge Reaktion ist vom 3-Methyl-5-phenyl-1,2-dithiolylium-perchlorat (**3**) bekannt, das mit Pyridin die beiden isomeren Thiopyrane **4I/II** liefert. Kondensation von 1-Acyl-2-indanonen **13** mit Acetanhydrid/Perchlorsäure ergibt die zu **2I/2II** strukturanalogen Sauerstoffverbindungen **14** und **15**.

### Condensations of Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithioles Yielding Diindeno[2,1-*b* : 1',2'-*e*]thiopyran Derivatives

Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithioles **1** “dimerize” under acid catalysis by loss of two sulfur atoms to form diindenothiopyrans **2I/II**. An analogous reaction is known for 3-methyl-5-phenyl-1,2-dithiolylium perchlorate (**3**) which condenses in glacial acetic acid/pyridine to the isomeric thiopyrans **4I/II**. Reactions of 1-acyl-2-indanones **13** in acetic anhydride/perchloric acid yield the oxygen compounds **14** and **15**, which are structurally analogous to **2I/2II**.

Vor einigen Jahren haben wir Synthese und Eigenschaften von Indeno[2,1-c]-1,2-dithiolen **1** beschrieben<sup>1)</sup>. Dabei beobachteten wir, daß aus Lösungen von **1** in  $\text{CDCl}_3$  tieffarbige Kristalle ausfielen. Wir sind dieser Reaktion nachgegangen und berichten hier über unsere Ergebnisse.

Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole **1** werden in Lösung bereits durch Säurespuren, wie sie käufliches  $\text{CDCl}_3$  enthält, allmählich in nahezu unlösliche, tieffarbige Produkte umgewandelt. Präparativ gelingt diese Reaktion am besten durch Rühren von **1** im Zweiphasensystem Chloroform/verd. Salzsäure. Dabei entstehen laut Massenspektren und Elementaranalysen „Dimere“ unter Eliminierung von 2 Schwefelatomen. Ihre allgemeine Struktur **2** wird durch unsere nachstehenden Untersuchungen belegt.



**Schema 1**

### Strukturanaloga von **2**

Das erste Thiopyranlyden-thioketon, das 2-(4-Methyl-6-phenyl-2*H*-thiopyran-2-yliden)-1-phenylethanthion (**4I**), wurde 1964 von *Leaver* und *McKinnon*<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Basen auf 3-Methyl-5-phenyl-1,3-dithiolium-perchlorat (**3**) erhalten. Dabei sollte über den von *Prinzbach* und *Futterer*<sup>3)</sup> vorgeschlagenen Reaktionsweg nicht nur **4I**, sondern auch die isomere Verbindung **4II** gebildet werden. Der nucleophile Angriff der freien Base **5** ist nicht nur an C-3 des Kations **3**, sondern grundsätzlich auch an C-5 möglich und müßte dann über die Zwischenstufen **6–8** zum Isomer **4II** führen. Während *Brown*, *Leaver* und *McKinnon*<sup>4)</sup> die Isomerenfrage offenlassen, wird von französischen Autoren<sup>5)</sup> die noch weitere Wege zu **4** fanden, das Isomer **4I** favorisiert, ohne dafür überzeugende Gründe zu nennen. Wir haben uns im Rahmen unserer Untersuchungen zur Umwandlung von **1** in **2** auch mit der Isomerenfrage von **4** beschäftigt und durch unabhängige

Synthese gezeigt<sup>6)</sup>, daß das in der Literatur beschriebene Isomer von **4** in der Tat die angenommene Struktur **4I** besitzt. Unabhängig von unseren Bemühungen ist kürzlich eine Röntgenstrukturanalyse<sup>7)</sup> von **4I** publiziert worden, die unsere Ergebnisse bestätigt. Die publizierten Bindungsabstände<sup>7)</sup> zeigen, daß zwischen den beiden Schwefelatomen von **4I** (S-S: 3.000Å) keine bindenden Wechselwirkungen vom Coulomb-Typ bestehen können, wie dies in Analogie zu den Trithiapentalenen bisher angenommen wurde<sup>5)</sup>. Offensichtlich ist aber die *Z,s-cis*-Konfiguration begünstigt, denn in vergleichbaren Formylmethylthiopyranen wurden Rotationsbarrieren um die exocyclische CC-Einfachbindung von 79.1–103.4 kJ/mol gemessen<sup>8)</sup>.

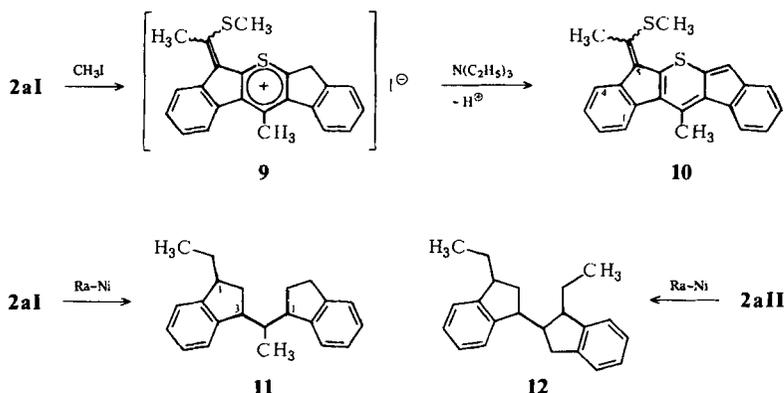
Beim Nacharbeiten der von *Brown, Leaver* und *McKinnon*<sup>4)</sup> angegebenen Vorschrift zur Darstellung von **4** aus **3** in Eisessig/Pyridin konnten wir im Rohprodukt beide theoretisch zu erwartenden Isomere **4I** und **4II** nachweisen. Neben dem schwerer löslichen **4I** (55 % Ausb.), das bisher allein erhalten worden war, isolierten wir aus der Mutterlauge durch Chromatographie an Kieselgel auch das leichter lösliche **4II** (13 % Ausb.).

### Struktur der Diindeno-thiopyrane **2**

Die Kondensation des 1,2-Dithiolyliumsalzes **3** mit Base zu dem Thiopyranilyden-thioketon **4** entspricht vom Reaktionsablauf her sehr wahrscheinlich der Umwandlung von **1** zu **2** unter Säurekatalyse. Durch Protonierung an C-8 von **1** entsteht vermutlich intermediär ein 1,2-Dithiolium-Kation, das von C-8 der freien Base **1** nucleophil angegriffen werden kann. Erfolgt dieser Angriff an C-3 des Kations, so bildet sich über Zwischenstufen analog zu **5–8** das Isomer **2I**; bei Angriff an C-8a sollte **2II** entstehen. **2** erhält man auch aus den Perchloraten von **1**<sup>1)</sup> in Eisessig/Pyridin nach *Brown, Leaver* und *McKinnon*<sup>4)</sup>.

Die extreme Schwerlöslichkeit der Diindeno-thiopyrane **2** erschwert nicht nur ihre Reinigung sondern auch ihre strukturelle Untersuchung. Die Aufnahme brauchbarer <sup>1</sup>H-NMR-Spektren – auch mit der Fourier-Transform-Technik – gelang uns erst in [D<sub>5</sub>] Nitrobenzol bei 160°; für <sup>13</sup>C-NMR-Spektren reichte die Löslichkeit selbst bei dieser Temperatur nicht aus. Die erhaltenen Daten zeigen, daß bei der Reaktion **1** → **2** zu mehr als 95 % nur 1 Isomer entsteht: <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>5</sub>] Nitrobenzol, 160° für **2a**): δ = 3.04 (s, CH<sub>3</sub>), 3.40 (s, CH<sub>3</sub>), 4.55 (s, CH<sub>2</sub>), 7.37–8.26 (ppm) (m, 8 arom. H). Winzige Signale bei δ = 2.8 und 3.0 (ppm) sprechen für ein zweites Isomer (< 5 %). Schon aufgrund chemischer Kriterien (leichterer nucleophiler Angriff an C-3 als an C-8a) müßte man dem Hauptisomer die Struktur **2I** zuordnen.

Registriert man die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **2** in Trifluoressigsäure, so erreicht man schon bei Raumtemperatur eine ausreichende Löslichkeit. Dabei sind die Signale aller aliphatischen Protonen – abgesehen von den zufällig zusammenfallenden – in einem von 1:1 abweichenden Verhältnis verdoppelt. Wir führen dies auf Protonierung am Thiocarbonyl-Schwefel und damit auf *cis-trans*-Isomerie der dadurch gebildeten neuen semicyclischen Doppelbindungen an C-7 zurück. Diese Interpretation wird auch von den Methylierungsexperimenten gestützt. Wie wir am Beispiel von **2a** zeigen konnten, lassen sich die Diindeno-thiopyrane **2** durch 24stdg. Erhitzen in Methyliodid zu den Thiopyrylium-Salzen **9** alkylieren und mit Triethylamin zu einem Gemisch von (*5E*)- und (*5Z*)-S-Methylverbindung **10** deprotonieren.



Schema 2

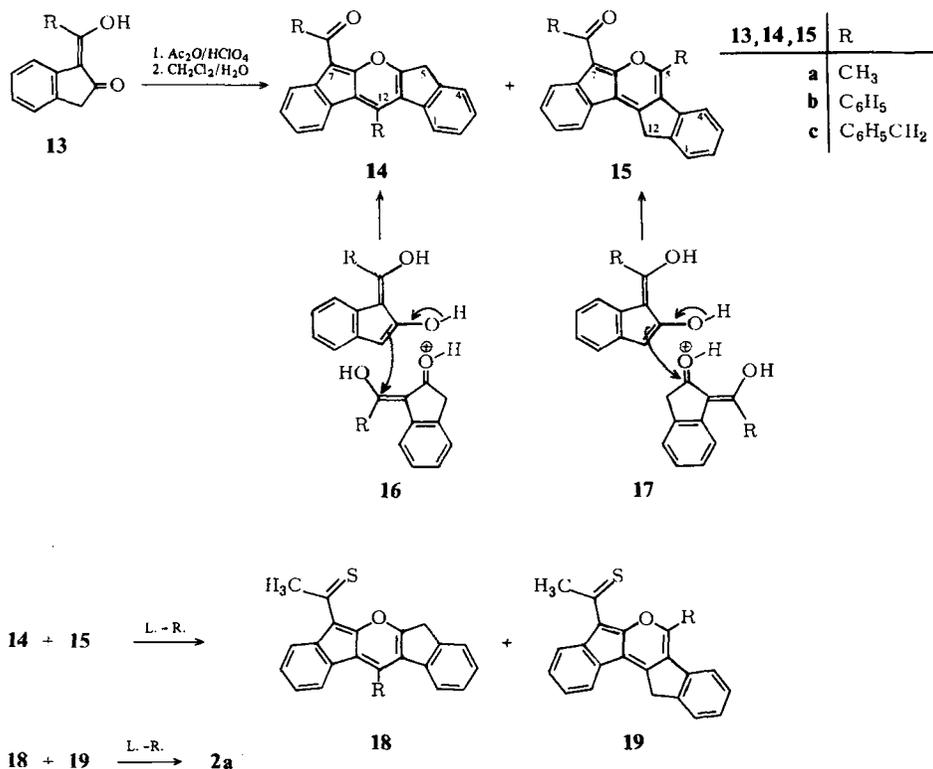
Die Entschwefelung von **2a** mit Raney-Nickel bewirkt nicht nur eine hydrierende Spaltung der C-S-Bindungen, gleichzeitig werden auch die olefinischen Doppelbindungen hydriert. Diese Beobachtung stimmt mit den Erfahrungen anderer Autoren überein<sup>9)</sup>. Das von uns isolierte farblose Öl erwies sich als sehr oxidationsempfindlich, denn die Kohlenstoffwerte der Elementaranalyse nahmen trotz Aufbewahrens im verschlossenen Gefäß bei wiederholten Bestimmungen im Abstand weniger Tage kontinuierlich ab: für  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$  (290.5) Ber. C 91.0 Gef. C 87.2, 84.5, 80.2.

Die NMR-Spektren bestätigen das Fehlen olefinischer C=C-Bindungen; sonst ist ihr Aussagewert gering, da bei der Reduktion vier chirale C-Atome gebildet werden, die zu einem Diastereomergemisch führen. Das MS bestätigt mit einem  $\text{M}^+$ -Peak bei  $m/e = 290$  die Summenformel  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}$ ; Base-Peak ist  $m/e = 145$ . Das Auftreten von  $m/e = 173$  (5 %, Diethylindan) beweist, daß von den beiden möglichen Entschwefelungsprodukten **11** und **12** nur **11** vorliegen kann, denn nur **11** liefert bei der Fragmentierung im MS Diethylindan. Damit ist auch die chemisch zu erwartende Struktur **2I** für die „Dimerisierungsprodukte“ der Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole **1** gesichert.

### Versuch einer unabhängigen Synthese von **2**

Zum weiteren Beweis der Struktur **2I** haben wir uns um eine unabhängige Synthese bemüht. In Anlehnung an ein Verfahren von *Schroth* und *Fischer*<sup>7)</sup> kondensierten wir die 1-Acyl-2-indanone<sup>1)</sup> **13** mit einem Überschuß an 70proz. Perchlorsäure und einer stöchiometrischen Menge Acetanhydrid (zur Bindung des Wassers) in Dimethoxyethan. Dabei entstanden Pyryliumsalze, die direkt zu den Diindeno-pyranyl-ketonen **14** und **15** deprotoniert wurden. Bei aliphatischem Acylrest in **13** ( $\text{R} = \text{CH}_3$  oder  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ) erhielten wir ein Isomergemisch aus **14** und **15** zu etwa gleichen Teilen. **14** und **15** bilden sich durch unterschiedliche Anordnung der beiden Moleküle bei der Kondensation entsprechend **16** und **17**. Die Benzoylverbindung **13b** ( $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ ) liefert nur ein Isomer in auffallend

geringer Ausbeute. Eine vergleichbare Beobachtung machten bereits *Schroth* und *Fischer*<sup>10)</sup>, die aus 2-Indanon und unsymmetrischen, aryl/alkyl-1,3-disubstituierten  $\beta$ -Diketonen ebenfalls nur ein Isomer erhielten und zwar dasjenige, das unserer Struktur **15** entspricht.



**Schema 3**

Schwefelung von **14a/15a** mit  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  analog den erfolgreichen Versuchen von Lit.<sup>4)</sup> mit den Sauerstoffanalogen von **4** ergab ein komplexes Gemisch brauner bis schwarzer Substanzen. Mit dem dimeren (*p*-Methoxyphenyl)thionophosphansulfid, (*Lawesson*-Reagens<sup>8)</sup>), erreicht man jedoch eine Umsetzung der Carbonylgruppe. Das isolierte Produktgemisch enthält die beiden zu erwartenden Isomere **18** und **19** nicht mehr im Verhältnis 1:1 sondern 1:4. Das in geringerer Konzentration vorhandene Isomer liefert ein  $\text{CH}_2$ -Signal bei tieferem Feld und ein  $\text{CH}_3$ -Signal (vermutlich  $\text{C}-\text{CH}_3$ ) bei höherem Feld. Dies spricht für **18**, bei dem diese Verschiebung aufgrund der Stellung des Sauerstoffs zu erwarten wäre.

Der Austausch des ringständigen Sauerstoffs gegen Schwefel mit Natriumhydrogensulfid ist bei Pyronen<sup>12)</sup>,  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Thiopyronen<sup>13)</sup>, vinylogenen Pyronen<sup>14)</sup> und Pyrylium-Salzen<sup>15)</sup> vielfach beschrieben worden. Leider sind alle Schwefelungsversuche in dieser Richtung fehlgeschlagen. Schließlich erhielten wir eine kleine Menge an **2a** beim Erhitzen von **18/19** mit *Lawesson*-Reagens in Toluol. Die Ausbeuten blieben jedoch deutlich unter 1 %, so daß keine vollständige Reinigung des Produktes möglich war. Im MS stimmt das Zerfallsmuster mit dem einer authentischen Probe von **2a** jedoch völlig überein. Die IR-Spektren zeigen lediglich in zwei Banden bei 1020 und 675  $\text{cm}^{-1}$  eine geringfügige Abweichung, alle übrigen decken sich nach Lage, Form und Intensität. Damit dürfte die Struktur **2** auch durch eine unabhängige Synthese gesichert sein.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit.

### Experimenteller Teil

*IR-Spektren*: PE 257 und PE 398 Perkin-Elmer. – *NMR-Spektren* (TMS inn. Stand.): T 60 und XL 100 Varian sowie JNM-FX 100 Jeol. – *MS*: Varian MAT III und Vacuum Generators 70-70. –

#### 1(12-Methyl-5H-diindeno[2,1-b:1'2'-e]thiopyran-7-yl)ethanthion (**21a**)

a) 0.15 g (0.73 mmol) **1a**<sup>1)</sup> werden in wenig Chloroform gelöst, mit Salzsäure überschichtet und bei Raumtemp. gerührt. Nach 24 h wird der Niederschlag abgesaugt, mit Chloroform, Wasser, Ethanol und wieder Chloroform gewaschen, bis die Waschlösung nahezu farblos ist und aus Toluol (Löslichkeit: ca. 0.75 g/1000 ml Toluol) umkristallisiert: 0.09 g (71 %) braune, glänzende Nadeln vom Schmp. 285° (Zers.). – IR (KBr): 3040, 2880, 1460, 1405, 1251, 1143, 858, 755, 727  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.17 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.31 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.43 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.48 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.68 (s,  $\text{CH}_2$ ), 7.6–8.9 (m, arom. H). – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ , 160°):  $\delta$  (ppm) = 3.04 (s,  $\text{CH}_3$ ), 3.40 (s,  $\text{CH}_3$ ), 4.55 (s,  $\text{CH}_2$ ), 7.37–8.26 (m, arom. H). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lge) = 525(3.16), 442 (3.81), 378 sh (3.53), 3.67 sh (3.56), 284 sh (4.54), 274 nm (4.57). – MS: m/e = 344 ( $\text{M}^{\oplus}$ ).  $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{S}_2$  (344.5) Ber. C 76.7 H 4.68 S 18.6 Gef. C 76.8 H 4.78 S 18.5.

b) 1.0 g (3.28 mmol) 3-Methyl-8H-indeno[2,1-c]-1,2-dithioliumperchlorat<sup>1)</sup> werden in 10 ml Eisessig suspendiert und mit 1.0 ml Pyridin versetzt. Nach 4stdg. Rühren bei Raumtemp. wird der Feststoff abgenutscht, gut mit Chloroform gewaschen und aus Toluol umkristallisiert: 0.27 g (48 %).

c) 0.5 g (1.52 mmol) **18a/19a** und 0.369 g (0.91 mmol) *Lawesson*-Reagens<sup>11)</sup> werden in 10 ml Toluol teilweise gelöst und unter  $\text{N}_2$ -Schutzgas bei 120° 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen erhält man eine schwarz-braune Lösung über einem schwarzen Feststoff. Dieser wird auf der Nutsche mit Chloroform gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist. Der verbleibende Rückstand ist rotbraun, kann aus Toluol umkristallisiert werden und ist laut Schmp., MS und IR-Spektrum mit **21a** identisch; 3.8 mg (0.73 % bez. auf umkristallisiertes Produkt).

#### Phenyl(12-phenyl-5H-diindeno[2,1-b:1',2'-e]thiopyran-7-yl)methanthion (**21b**)

0.5 g (1.88 mmol) **1b**<sup>1)</sup> werden entspr. **21a**, Weg a), umgesetzt; 0.255 g (58 %) schwarze, glänzende Nadeln vom Schmp. 280° (Zers.). – IR (KBr): 3060, 2920, 1457, 1395, 1248, 1147, 1103, 888, 760, 733, 702  $\text{cm}^{-1}$ . – <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2$ , 160°):  $\delta$  (ppm) = 4.64 (s,  $\text{CH}_2$ ), 6.8–8.28 (m, arom. H). – UV/VIS ( $\text{CHCl}_3$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lge) = 543 (3.49), 453 (4.03), 378 sh (3.84), 315 sh (4.43), 292 nm (4.53). – MS: m/e = 468 ( $\text{M}^{\oplus}$ ).  $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{S}_2$  (468.6) Ber. C 82.0 H 4.30 S 13.7 Gef. C 82.2 H 4.13 S 13.7.

*1-(12-Benzyl-5H-diindeno[2,1-b:1',2'-e]thiopyran-7-yl)-2-phenylethanthion (2Ic)*

Aus 0.5 g (1.78 mmol) **1c**<sup>1)</sup> erhält man analog **2Ia**, Weg a), 0.226 g (51 %) violette, glänzende Nadeln vom Schmp. 269° (Zers.). – IR (KBr): 3020, 2900, 1460, 1437, 1402, 1254, 1093, 851, 839, 729 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>, 160°): δ (ppm) = 4.59 (s, CH<sub>2</sub>), 4.85 (s, CH<sub>2</sub>-Ar), 5.10 (s, CH<sub>2</sub>-Ar), 7.0–8.27 (m, arom. H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lge) = 525 (2.98), 447 (3.60), 380 sh (3.43), 368 sh (3.45), 303 sh (4.37), 286 sh (4.51), 275 nm (4.55). – MS: m/e = 496 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>S<sub>2</sub> (496.7) Ber. C 82.2 H 4.87 S 12.9 Gef. C 82.0 H 5.05 S 12.9.

*2-(4-Methyl-6-phenyl-2H-thiopyran-2-yliden)-1-phenylethanthion (4I)*

Entspr. den Angaben von Lit.<sup>4)</sup> erhielten wir 55 % **4I** vom Schmp. 220° [Lit.<sup>4)</sup>: 218° (Nitromethan)]. – IR (KBr): 1612, 1445, 1317, 1213, 1080, 1030, 770, 750, 600 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.37 (d, CH<sub>3</sub>), 7.2–8.0 (m, 13 arom. und olefin. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 24.0 (q, CH<sub>3</sub>), 125.5 (d, C-5), 125.7 (d, C=C–CH–C=S), 127.1, 127.6, 128.0, 129.2, 129.3, 129.9 (d, arom. C), 129.0 (d, C-3), 137.3 (s, arom. C, quartär), 139.5 (s, arom. C, quartär), 146.4 (s, C-4), 148.7 (s, C-6), 158.4 (s, C-2), 206.2 (s, C=S). – MS: m/e = 320 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (320.5) Ber. C 75.0 H 5.03 S 20.0 Gef. C 75.0 H 5.05 S 20.0.

*2-(6-Methyl-4-phenyl-2H-thiopyran-2-yliden)-1-phenylethanthion (4II)*

Die Mutterlauge von **4I** wird mit gleichen Teilen Ether und Wasser versetzt, ausgeschüttelt und die getrocknete, organische Phase i. Vak. eingedampft. Den Rückstand chromatographiert man an Kieselgel (Toluol). Die erste violette Fraktion enthält im wesentlichen **4I**, die danach aufgefangenen Fraktionen in größer werdenden Anteilen **4II**; 13 % grünglänzende Kristalle vom Schmp. 134° (Hexan). – IR (KBr): 1609, 1440, 1300, 1275, 1213, 885, 775, 750, 710, 698 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.45 (br, s, CH<sub>3</sub>), 7.2–8.1 (m, 13 arom. und olefin. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 23.3 (q, CH<sub>3</sub>), 124.1 (d, C-5), 126.1 (d, C=C–CH–C=S), 126.8, 127.0, 127.9, 129.1, 129.3, 129.5 (d, arom. C), 127.2 (d, C-3), 138.3 (s, arom. C, quartär), 139.2 (s, arom. C, quartär), 147.4 (s, C-4), 148.5 (s, C-6), 158.2 (s, C-2), 205.8 (s, C=S). – MS: m/e = 320 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>S<sub>2</sub> (320.5) Ber. C 75.0 H 5.03 S 20.0 Gef. C 75.0 H 5.06 S 19.9.

*(E,Z)-12-Methyl-5-[1-(methylthio)ethyliden]-5H-diindeno[2,1-b:1'2'-e]thiopyran (10)*

2.6 g (7.55 mmol) **2a** werden in 20 ml Methyljodid 18 h unter Rückfluß erhitzt. Der dunkelbraune Niederschlag wird mit Toluol und Petrolether gewaschen, bis das Filtrat farblos ist. Dann suspendiert man den Niederschlag in 60 ml Toluol, rührt nach Zusatz von 1.42 g (14 mmol) Triethylamin 2 h bei Raumtemp. und filtriert. Das Filtrat wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (neutral, Aktivität I) mit Chloroform eluiert. Die leuchtend rote Zone wird aufgefangen, eingedampft und der Rückstand durch wiederholtes Ausfrieren aus Dichlormethan/Petrolether bei –78° gereinigt: 2.2 g (80 %) hellrote Nadeln vom Schmp. 190–191° (Zers.). – IR (KBr): 1590, 1530, 1435, 1425, 1385, 1130, 800, 773, 755, 720, 692 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.58, 2.61, 2.80, 2.82, 2.98, 3.05 (s, CH<sub>3</sub>), 7.3–8.6 (m, arom. H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lge) = 474 (4.12), 449 (4.13), 428 sh (3.97), 375 (4.48), 363 (4.45), 344 sh (4.36), 309 (4.56), 290 sh (4.48), 250 nm (4.51). – MS: m/e = 358 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>S<sub>2</sub> (358.5) Ber. C 77.1 H 5.06 S 17.9 Gef. C 76.9 H 5.04 S 18.1.

*1-Ethyl-3-[1-(1-indanyl)ethyl]indan (11)*

0.5 g (1.45 mmol) **2a** und 12 g Raney-Nickel W7<sup>16)</sup> als ethanol. Suspension werden in 50 ml Toluol 2,5 h bei 75–80° gerührt. Nach dem Abkühlen filtriert man vom Katalysator ab und wäscht noch dreimal mit je 10 ml Toluol. Die vereinigten Filtrate werden i. Vak. eingengt, und der Rückstand wird sc gereinigt (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, neutral, Aktivität I, CCl<sub>4</sub>). Nach dem Eindampfen bleibt **11** als farbloser

hochviskoser Rückstand zurück, der bei 120° und 0.01 Torr in einer Kurzwegdestillationsapparatur gereinigt wird: 0.345 g (82 %) blaßgelbes, hochviskoses Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ (ppm) = 0.8–3.8 (m, aliph. H), 7.07 (mc, arom. H). – MS (70 eV): 290 (11 %, M<sup>⊕</sup>), 173 (5 %), 145 (100 %), 129 (16 %), 120 (20 %), 117 (55 %), 115 (25 %), 105 (62 %).

*1-(12-Methyl-5H-diindeno[2,1-b:1',2'-e]pyran-7-yl)ethanon (14a) und 1-(5-Methyl-12H-diindeno[2,1-b:2',1'-d]pyran-7-yl)ethanon (15a)*

Eine gerührte Lösung von 11.04 g (63.45 mmol) 1-Acetyl-2-indanon<sup>1)</sup> in 70 ml Dimethoxyethan wird im Eisbad mit einer unter Kühlung hergestellten Mischung von 11.0 g 70proz. Perchlorsäure und 25.26 g (0.247 mol) Acetanhydrid so langsam versetzt, daß die Temp. 15° nicht übersteigt. Nach 8 d saugt man den ausgefallenen gelben Feststoff ab und wäscht ihn mit Chloroform und Ether. Aus der Mutterlauge fällt im Verlaufe 1 Woche noch ca. 1 g etwas stärker verunreinigtes Pyrylium-Salz aus. Die vereinigten Feststoffe werden in 150 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> suspendiert und nach Zusatz von 100 ml Wasser 2 h bei Raumtemp. gerührt. Dann trennt man die tiefrote organische Phase ab, wäscht die wäßrige Phase noch dreimal mit je 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und schüttelt die vereinigten CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösungen dreimal mit Wasser. Die getrocknete (MgSO<sub>4</sub>) organische Phase wird i. Vak. auf etwa 5 ml eingengt und in einer Reibschale mit 30 ml Petrolether versetzt. Durch Reiben erhält man ein rotes Pulver, das aus Toluol oder Benzol/Toluol (90:10) umkristallisiert werden kann: 7.4 g (75 %) rotes Pulver vom Schmp. 179°. – IR (KBr): 1618, 1522, 1446, 1392, 1171, 1010, 986, 777, 766, 730 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.64, 2.66, 2.80, 2.97 (s, CH<sub>3</sub>), 3.89, 4.13 (s, CH<sub>2</sub>), 7.0–8.6 (m, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>; nur aliph. C und C=O): δ (ppm) = 16.8, 18.6, 30.3, 30.7 (q, CH<sub>3</sub>), 35.8, 36.0 (t, CH<sub>2</sub>), 191.4, 191.6 (s, C=O). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lgε) = 480 (3.71), 3.66 sh (4.01), 344 (4.51), 333 (4.52), 319 sh (4.36), 295 (4.12), 261 nm (4.38). – MS: m/e = 312 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (312.4) Ber. C 84.6 H 5.2 Gef. C 84.5 H 5.2.

*Phenyl-(12-phenyl-5H-diindeno[2,1-b:1',2'-e]pyran-7-yl)methanon (14b) oder Phenyl-(5-phenyl-12H-diindeno[2,1-b:2',1'-d]pyran-7-yl)methanon (15b)*

Aus 3.54 g (15 mmol) 1-Benzoyl-2-indanon<sup>1)</sup>, 3.54 g 70proz. Perchlorsäure und 8.09 g Acetanhydrid erhält man analog **14a/15a** – jedoch durch 8 d Rühren bei 30–40° – 0.85 g (26 %) violettrote Blättchen vom Schmp. 237–238.5°. – IR (KBr): 1600, 1510, 1435, 1395, 1336, 1207, 1182 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.46 (s, CH<sub>2</sub>), 7.2–8.5 (m, arom. H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lgε) = 500 (3.53), 366 (4.51), 309 sh (4.24), 277 (4.46), 266 (4.45), 244 nm (4.51). – MS: m/e = 436 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>32</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (436.5) Ber. C 88.1 H 4.6 Gef. C 88.2 H 4.5.

*1-(12-Benzyl-5H-diindeno[2,1-b:1',2'-e]pyran-7-yl)-2-phenylethanon (14c) und (5-Benzyl-12H-diindeno[2,1-b:2',1'-d]pyran-7-yl)-2-phenyl-ethanon (15c)*

Aus 3.75 g (15 mmol) 1-Phenylacetyl-2-indanon<sup>1)</sup> und 3.75 g 70proz. Perchlorsäure sowie 8.50 g Acetanhydrid analog **14a/15a**; 1.57 g (45 %) hellrote, glänzende Nadeln vom Schmp. 229–230°. – IR (KBr): 1620, 1520, 1455, 1440, 1395, 1057, 735, 717 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.05, 4.22 (s, CH<sub>2</sub>-Ar), 4.42, 4.47 (CH<sub>2</sub>), 7.1–8.7 (m, arom. H). – UV/VIS (CHCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lgε) = 491 (3.74), 366 sh (4.08), 347 (4.47), 336 (4.47), 323 sh (4.32), 296 (4.13), 264 (4.38), 245 nm (4.50). – MS: m/e = 464 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>34</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> (464.6) Ber. C 87.9 H 5.21 Gef. C 88.0 H 5.29.

*1-(12-Methyl-5H-diindeno[2,1-b:1',2'-e]pyran-7-yl)ethanion (18a) und 1-(5-Methyl-12H-diindeno[2,1-b:2',1'-d]pyran-7-yl)ethanion (19a)*

1.43 g (4.56 mmol) **14a/15a** werden in 20 ml trockenem Toluol nahezu vollständig gelöst und nach Zusatz von 1.11 g (2.74 mmol) Lawesson-Reagens<sup>11)</sup> 4 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird der

Niederschlag abgesaugt und mit Ether gründlich gewaschen, bis die Waschlösung farblos ist: 0.91 g (61 %) braune Nadeln vom Schmp. 190–191° (CHCl<sub>3</sub>). – IR (KBr): 1618, 1485, 1389, 1186, 962, 870, 777, 732 cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 2.93 (s, CH<sub>3</sub>), 3.06 (s, CH<sub>3</sub>), 3.30 (s, CH<sub>3</sub>), 4.02 (s, CH<sub>2</sub>), 4.25 (s, CH<sub>2</sub>), 7.3–9.4 (m, arom. H). – UV/VIS (CDCl<sub>3</sub>): λ<sub>max</sub> (lge) = 510 (3.87), 406 (4.37), 389 sh (4.22), 344 (4.10), 315 sh (4.18), 302 (4.23), 256 sh (4.36), 245 nm (4.39). – MS: m/e = 328 (M<sup>⊕</sup>). C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>OS (328.4) Ber. C 80.5 H 4.91 S 9.8 Gef. C 80.2 H 4.97 S 9.8.

## Literatur

- 1 K. Hartke und D. Krampitz, *Chem. Ber.* 107, 739 (1974).
- 2 D. Leaver und D. M. McKinnon, *Chem. Ind. (London)* 1964, 461.
- 3 H. Prinzbach und E. Futterer, The 1,2- and 1,3-Dithiolium Ions in *Advances in Heterocyclic Chemistry*, Hrsg. A. R. Katritzky und A. J. Boulton, Bd. 7, S. 83, Academic Press, New York 1966.
- 4 E. I. G. Brown, D. Leaver und D. M. McKinnon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, 1977, 1511 (vgl. hier Darstellung von 4, S. 1515).
- 5 G. Duguay, H. Quiniou und N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967, 4485 sowie M. Bard und G. Duguay, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, 275, 905 (1972).
- 6 W. Hoederath und K. Hartke, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 317, 938 (1984).
- 7 J. Kaiser, A. Hantschmann, R. Richter, R. Scheibe und J. Fabian, *Tetrahedron* 38, 1639 (1982).
- 8 M. Kretschmer, E. Kleinpeter, M. Pulst und R. Borsdorf, *Monatsh. Chem.* 114, 289 (1983).
- 9 L. Horner und G. Doms, *Phosphorus Sulfur* 4, 259 (1978).
- 10 W. Schroth und G. W. Fischer, *Chem. Ber.* 102, 1214 (1969).
- 11 B. S. Pedersen, S. Scheibye, N. H. Nilsson und S.-O. Lawesson, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 87, 223 (1978).
- 12 P. L. Pauson, G. R. Proctor und W. J. Rodger, *J. Chem. Soc.* 1965, 3037.
- 13 G. Traverso, *Ann. Chim. (Rome)* 44, 1018 (1954); *C. A.* 50, 366b (1956); ebenda 45, 687 (1955), *C. A.* 51, 5761f (1957); *Chem. Ber.* 91, 1224 (1958) sowie R. Mayer, *Chem. Ber.* 90, 2362 (1957).
- 14 R. Meyer und J. Szanecki, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 33, 2577 (1900).
- 15 R. Wizinger und P. Ulrich, *Helv. Chim. Acta* 39, 207 und 217 (1956).
- 16 *Org. Synth., Coll. Vol.* 3, S. 179.