

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

107. Jahrg. Nr. 3

S. 739—1070

Heterosubstituierte Fulvene, VIII¹⁾

Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole, eine Gruppe neuer Pseudoazulene

Klaus Hartke* und Dieter Krampitz

Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Universität Marburg/
D-3550 Marburg/Lahn, Marbacherweg 6

Eingegangen am 16. November 1973

Acylierung von 2-Pyrrolidinoinden (4) mit Carbonsäurechloriden und nachfolgende Verseifung liefert die 1-Acyl-2-indanone 6, die mit Diacetyldisulfid in wäßriger Perchlorsäure, Eisessig zu den 8*H*-Indeno[2,1-c]-1,2-dithiolium-perchloraten 7 kondensieren. Letztere lassen sich durch *N*-Äthyl-diisopropylamin zu den Indeno[2,1-c]-1,2-dithiolen 10, einer Gruppe neuer Pseudoazulene, deprotonieren.

Heterosubstituted Fulvenes, VIII¹⁾

Indeno[2,1-c]-1,2-dithioles, a Group of New Pseudoazulenes

Acylation of 2-pyrrolidinoindene (4) with carboxylic acid chlorides and subsequent hydrolysis leads to the 1-acyl-2-indanones 6, which have been condensed with diacetyl disulfide in aqueous perchloric acid/acetic acid to afford the 8*H*-indeno[2,1-c]-1,2-dithiolium perchlorates 7. These are deprotonated with *N*-ethyl-diisopropylamine to yield the indeno[2,1-c]-1,2-dithiols 10, a group of new pseudoazulenes.

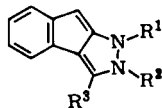
Als typische Pseudoazulene mit zwei benachbarten Heteroatomen sind kürzlich die Indeno[2,1-c]pyrazole (1) von zwei Arbeitskreisen^{2,3)} beschrieben worden. Ihr cyclisch konjugiertes 14 π -Elektronensystem läßt sich formal vom Benzazulen ableiten, indem man zwei C=C-Bindungen des 7-Ringes durch zwei >N-R -Gruppen ersetzt. In Fortführung unseres Beitrages zu dieser Frage berichten wir nachstehend über die strukturanalogen Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole (2), die Schwefelatome anstelle der >N-R -

¹⁾ VII. Mitteil.: K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. **103**, 2687 (1970).

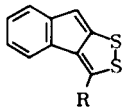
²⁾ K. Hartke und W. Uhde, Chem. Ber. **103**, 2667 (1970).

³⁾ G. V. Boyd und D. Hewson, J. Chem. Soc. C **1968**, 2959; G. V. Boyd, Tetrahedron Lett. **1965**, 1421.

Gruppen enthalten. Der zugehörige Grundkörper, das Cyclopenta-1,2-dithiol (3) war verschiedentlich Gegenstand von HMO-Berechnungen^{4,5)}, deren Ergebnisse auf eine hinreichende Stabilität bei Raumtemperatur hindeuten.



1



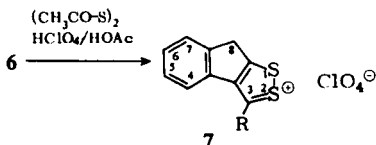
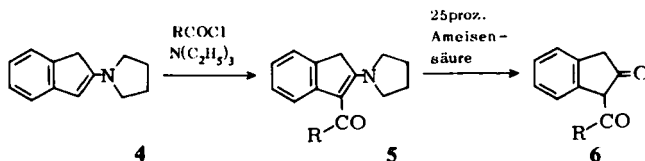
2



3

A. 1-Acyl-2-indanone 6

Von den als Ausgangsmaterial benötigten 1-Acyl-2-indanonen 6 war bisher nur das 1-Acetyl-2-indanon (6a) bekannt und in guten Ausbeuten durch eine BF_3 -katalysierte Acetylierung von 2-Indanon mit Acetanhydrid zugänglich⁶⁾. Es lag nahe, weitere Vertreter von 6 über eine Acylierung von 2-Indanon-enaminen zu gewinnen. Überraschenderweise konnten wir 2-Morpholinoinden und 2-Piperidinoinden mit Carbonsäurechloriden unter den verschiedensten Bedingungen nicht zur Reaktion bringen, obwohl *Schroth* und *Fischer* erfolgreiche Umsetzungen mit vinylogenen Säurechloriden zu den entsprechenden Ketovinyl-enaminen beschrieben haben⁷⁾. Erst der Einsatz von 2-Pyrrolidinoinden (4) lieferte bei Raumtemperatur die erwarteten 3-Acyl-2-pyrrolidinoindene 5 in mäßigen bis befriedigenden Ausbeuten. Da Piperidin ($\text{p}K_s = 11.12$) und Pyrrolidin ($\text{p}K_s = 11.27$) praktisch gleich basisch sind, dürfte das Versagen der Reaktion beim 2-Piperidinoinden vermutlich in der höheren Aktivierungsenergie (semicyclische Doppelbindung am 6-Ring des Piperidinbausteins im Übergangszustand) und der größeren sterischen Hinderung zu suchen sein.



	R
a	CH_3
b	C_2H_5
c	C_6H_5
d	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$

Bei der anschließenden Verseifung der acylierten Enamine 5 unter den üblichen Bedingungen⁸⁾, z. B. mit 25proz. Salzsäure, wurde lediglich eine Rückspaltung in Enamin und Carbonsäure beobachtet. Erst der Einsatz der weniger aciden-

⁴⁾ R. Zahradnik und C. Párkányi, Collect. Czech. Chem. Commun. **30**, 3016 (1965); R. Zahradnik in A. R. Katritzky, Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 5, S. 34, Academic Press, New York 1965.

⁵⁾ J. Fabian, Z. Chem. **12**, 348 (1972).

⁶⁾ T. M. Harris und C. R. Hauser, J. Org. Chem. **29**, 1391 (1964); vgl. auch l. c.²⁾.

⁷⁾ W. Schroth und G. W. Fischer, Chem. Ber. **102**, 575 (1969).

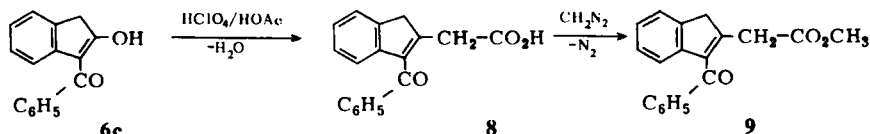
⁸⁾ S. Hünig, E. Benzing und E. Lücke, Chem. Ber. **90**, 2833 (1957).

säure unter gleichzeitiger Zugabe von Chloroform als organischer Phase führte zu den gesuchten 1-Acyl-2-indanon^{6,9)}. Die Struktur von **5** und **6** ergibt sich zweifelsfrei aus den analytischen und spektroskopischen Daten (vgl. experimenteller Teil). Die NMR-Spektren (CDCl_3) von **6** deuten auf eine vollständige Enolisierung hin; ein meßbarer Anteil der Diketo-Form ist nicht nachweisbar.

B. 8*H*-Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithiolium-perchlorat **7**

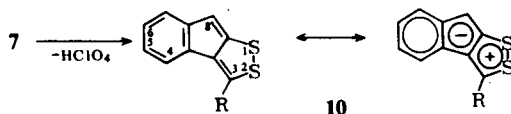
1,3-Diketone lassen sich entweder mit Disulfan, H_2S_2 , bzw. einem Sulfangemisch (H_2S_x mit $x \approx 5$) in Gegenwart von Chlorwasserstoff¹⁰⁾ oder mit Diacetyl-disulfid in wäßriger Perchlorsäure/Eisessig¹¹⁾ in die 1,2-Dithioliumsalze^{12,13)} überführen. Wir haben wegen der bequemen Handhabung die zuletzt genannte Methode gewählt und die aus **6** entstandenen Dithioliumperchlorate **7** durch Ätherzugabe ausgefällt. Es handelt sich um schwach gelbe, hygroskopische, im Exsiccator bei Raumtemperatur mehrere Wochen haltbare Salze.

Die unbefriedigenden Ausbeuten an **7** (11–56%) deuten auf Nebenreaktionen hin. Wir sind dieser Frage bei **7c** nachgegangen und konnten aus dem Reaktionsansatz 3-Benzoyl-2-indenyllessigsäure (**8**) isolieren. Die selbe Verbindung entstand in 68proz. Ausbeute, wenn wir **6c** ohne Zusatz von Diacetyl-disulfid mit wäßriger Perchlorsäure und Eisessig reagieren ließen. Erwartungsgemäß ging die Carbonsäure **8** mit Diazomethan in den Methylester **9** über.



C. Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithiole **10**

Eine Deprotonierung der Perchlorate **7** gelingt nach Suspendieren in trockenem Petroläther mit *N*-Äthyl-diisopropylamin. Dabei erhält man die Indeno[2,1-*c*]-1,2-dithiole **10** nach Abziehen der organischen Phase in orangeroten bis dunkelroten Kristallen, die bei Raumtemperatur einige Wochen beständig sind, sich bei längerem Aufbewahren aber unter Dunkelfärbung und H_2S -Abspaltung zersetzen. Einen Überblick über die gemessenen spektroskopischen Daten vermittelt die nachstehende Tabelle.



⁹⁾ Ein vergleichbarer Weg zu 1-Acyl-2-indanon⁶ ausgehend von 2-Indanon-enaminen ist einer Privatmitteilung zufolge auch von Dr. R. Helmers, Universität Lund/Schweden, gefunden worden.

¹⁰⁾ M. Schmidt und H. Schulz, Chem. Ber. **101**, 277 (1968).

¹¹⁾ H. Hartmann, K. Fabian, B. Bartho und J. Faust, J. Prakt. Chem. **312**, 1197 (1970).

¹²⁾ Sammelreferat: H. Prinzbach und E. Futterer in A. R. Katritzky, Advances in Heterocyclic Chemistry, Bd. 7, S. 39, Academic Press, New York 1966.

¹³⁾ Nach einer kürzlich publizierten Untersuchung entstehen 1,2-Dithioliumsalze auch durch gemeinsames Einwirkenlassen von Schwefelwasserstoff und Jod auf 1,3-Diketone: A. R. Hendrickson und R. L. Martin, J. Org. Chem. **38**, 2548 (1973).

Spektroskopische Daten der Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole 10

Verb. R =	UV in Cyclohexan $\lambda_{\max}$ [nm] (log ϵ)	IR in KBr [cm ⁻¹] ^{a)}	NMR, δ (ppm) in [D ₆]Benzol ^{b)}
10a CH ₃	437 (3.89) 297 (4.57)	1608, 1595, 1497, 1431	1.93 (s, CH ₃), 6.39 (s, 8-H), 7.02–7.65 (m, 4-H bis 7-H)
10b C ₂ H ₅	436 (3.71) 296 (4.41)	1600, 1506, 1440	0.98 (t, CH ₃), 2.60 (q, CH ₂), 6.33 (s, 8-H), 7.05–7.78 (m, 4-H bis 7-H)
10c C ₆ H ₅	nicht vermessen	1587, 1504, 1485, 1439	6.74 (s, 8-H), 6.90–7.90 (m, 4-H bis 7-H und C ₆ H ₅)
10d CH ₂ C ₆ H ₅	441 (4.12) 299 (4.82)	1618, 1603, 1508, 1497, 1439	4.00 (s, C ₆ H ₅ CH ₂), 6.37 (s, 8-H), 7.02–7.76 (m, 4-H bis 7-H und C ₆ H ₅)

^{a)} Charakteristische IR-Frequenzen im Bereich von 6–7 μ .

^{b)} TMS als innerer Standard.

Die Elektronenspektren der Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole **10** zeichnen sich durch zwei Maxima bei ≈ 440 und ≈ 300 nm aus und sind in ihrem gesamten Kurvenverlauf der UV-Absorption der stickstoffanalogen Indeno[2,1-c]pyrazole^{2,3)} außerordentlich ähnlich. Auffallenderweise beobachteten wir bei **10** keine hypsochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums beim Übergang von Cyclohexan zu Acetonitril als Lösungsmittel, während diese bei den Indeno[2,1-c]pyrazolen etwa 10 nm beträgt. Im Vergleich zu letzteren erscheinen außerdem die NMR-Resonanzsignale ([D₆]Benzol) der 8-H-Protonen von **10** infolge geringerer Abschirmung um ≈ 1 ppm bei tieferem Feld. Beide Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Indeno[2,1-c]-1,2-dithiole **10** einen wesentlich unpolaren Grundzustand aufweisen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie danken wir vielmals für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die spektroskopischen Daten wurden mit folgenden Geräten erhalten: IR-Spektren mit dem PE 221 und PE 255 der Firma Perkin-Elmer, UV-Spektren mit dem Zeiss-Spektrals photometer PMQII und NMR-Spektren mit dem A60-A und T60 der Varian Associate- (Tetramethylsilan als innerer Standard, $\delta = 0.00$ ppm). Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

3-Acetyl-2-pyrrolidinoinden (5a): Zur Lösung von 1.86 g (10 mmol) **4** und 1.0 g (10 mmol) Triäthylamin in 80 ml wasserfreiem Äther tropft man unter Rühren bei 0°C 0.79 g (10 mmol) Acetylchlorid in 10 ml Äther, saugt nach 2–3 stdg. Stehenlassen bei Raumtemp. vom ausgefallenen Triäthylaminhydrochlorid ab und kristallisiert den Rückstand der organischen Phase aus Äthanol/Wasser um. 725 mg (32%) farblose Kristalle vom Schmp. 124°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.9–7.5 ppm (m, 4 arom. H), 3.53 (s, CH₂), 2.52 (s, CH₃), 3.2–3.5 und 1.8–2.1 (m, 8 Pyrrolidin-H).

C₁₅H₁₇NO (227.3) Ber. C 79.26 H 7.54 N 6.16 Gef. C 79.19 H 7.47 N 6.03

3-Propionyl-2-pyrrolidinoinden (5b): Aus 5.6 g (30 mmol) **4** und 2.78 g (30 mmol) Propionylchlorid analog **5a**. 1.9 g (27%) farblose Nadeln (aus Äthanol/Wasser) vom Schmp. 102°C.

C₁₆H₁₉NO (241.3) Ber. C 79.63 H 7.94 N 5.80 Gef. C 79.31 H 7.88 N 5.75

3-Benzoyl-2-pyrrolidinoinden (5c): Zur Lösung von 3.72 g (20 mmol) **4** und 2.0 g (20 mmol) Triäthylamin in möglichst wenig wasserfreiem Äther tropft man bei Raumtemp. unter Rühren 2.81 g (20 mmol) Benzoylchlorid. Nach 30 min werden die ausgefallenen Kristalle abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. 4.2 g (73%) orangefarbene Nadeln vom Schmp. 190°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.5–7.9 ppm (m, 9 arom. H), 3.57 (s, CH₂), 3.0–3.4 und 2.1–2.5 (m, 8 Pyrrolidin-H).

C₂₀H₁₉NO (289.4) Ber. C 83.01 H 6.62 N 4.84 Gef. C 82.97 H 6.63 N 4.82

3-Phenylacetyl-2-pyrrolidinoinden (5d): Aus 3.72 g (20 mmol) **4** und 3.10 g (20 mmol) Phenylessigsäurechlorid analog **5c**. 4.15 g (68%) gelbe Nadeln vom Schmp. 157°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.8–7.6 ppm (m, 9 arom. H), 4.20 (s, COCH₂), 3.57 (s, CH₂), 3.0–3.4 und 1.7–2.0 (m, 8 Pyrrolidin-H).

C₂₁H₂₁NO (303.4) Ber. C 85.07 H 6.82 N 4.61 Gef. C 84.60 H 6.83 N 4.58

1-Acetyl-2-indanon (6a): 1.35 g (5 mmol) **5a** in 20 ml Chloroform werden nach Zugabe von 10 ml 25proz. wäbr. Ameisensäure 0.75 h unter Rückfluß gekocht. Der Rückstand der organischen Phase liefert 400 mg (46%) farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 122°C (Lit.⁶ 124°C), Identität mit Lit.⁶ durch IR-Spektren-Vergleich gesichert.

1-Propionyl-2-indanon (6b): Aus 1.2 g (5 mmol) **5b** analog **6a**. 400 mg (42%) farblose Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 97°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 14.6 ppm (s, OH), 7.28 (s, 4 arom. H), 3.43 (s, CH₂), 2.67 (q, COCH₂) und 1.29 (t, CH₃).

C₁₂H₁₂O₂ (188.2) Ber. C 76.57 H 6.43 Gef. C 76.98 H 6.23

1-Benzoyl-2-indanon (6c): Aus 1.45 g (5 mmol) **5c** analog **6a** nach 2.5stdg. Kochen. 750 mg (64%) gelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 81°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 13.4 ppm (s, OH, breit), 6.8–7.8 (m, 9 arom. H), 3.51 (s, CH₂).

C₁₆H₁₂O₂ (236.3) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.46 H 5.26

1-Phenylacetyl-2-indanon (6d): Aus 1.52 g (5 mmol) **5d** analog **6a** nach 0.5stdg. Kochen. 600 mg (48%) hellgelbe Kristalle (aus Äthanol) vom Schmp. 103°C.

¹H-NMR (CCl₄): δ = 13.3 ppm (s, OH), 7.1–7.4 (m, 9 arom. H), 3.90 (s, COCH₂) und 3.46 (s, CH₂).

C₁₇H₁₄O₂ (250.3) Ber. C 81.58 H 5.64 Gef. C 81.06 H 5.75

3-Methyl-8H-indeno[2,1-c]-1,2-dithiolium-perchlorat (7a): 1.74 g (10 mmol) **6a** werden in wenig Eisessig gelöst, mit 10 ml 60proz. wäbr. Perchlorsäure und mit 2.0 g (13.3 mmol) Diacetyldisulfid versetzt und 90 min auf 60°C erwärmt. Nach dem Abkühlen fügt man Äther hinzu, saugt das ausgefallene Dithioliumperchlorat ab und wäscht es gut mit kaltem Äther aus. 1.7 g (56%) eines gelben Pulvers, Zers. oberhalb von 160–180°C.

¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 7.8–8.2 ppm (m, 4 arom. H), 4.58 (s, CH₂), 3.40 (s, CH₃).

[C₁₁H₉S₂][ClO₄] (304.8) Ber. C 43.35 H 2.98 Gef. C 43.36 H 3.20

3-Äthyl-8H-indeno[2,1-c]-1,2-dithiolium-perchlorat (7b): Aus **6b** analog **7a**. 800 mg (25%) eines gelben Pulvers, Zers. oberhalb von 160–180°C.

¹H-NMR (CF₃CO₂H): δ = 7.5–8.1 ppm (m, 4 arom. H), 4.57 (s, CH₂), 3.80 (q) und 1.77 (t, CH₂CH₃).

[C₁₂H₁₁S₂][ClO₄] (318.8) Ber. C 45.21 H 3.47 Gef. C 44.88 H 3.69

3-Phenyl-8H-indeno[2,1-c]-1,2-dithiolium-perchlorat (7c): Aus **6c** analog **7a**. 680 mg (18.5%) eines gelben Pulvers, Zers. oberhalb von 160–180°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 7.7\text{--}8.15$ ppm (m, 9 arom. H), 4.63 (s, CH_2).

$[\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{S}_2]\text{ClO}_4$ (366.9) Ber. C 52.38 H 3.02 Gef. C 52.83 H 3.12

3-Benzyl-8H-indeno[2,1-c]-1,2-dithiolium-perchlorat (7d): Aus **6d** analog **7a**. 420 mg (11%) eines gelben Pulvers, Zers. oberhalb von 160–180°C.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): $\delta = 7.3\text{--}8.2$ (m, 9 arom. H), 4.96 (s, $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$), 4.56 (s, CH_2 , 5-Ring).

$[\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{S}_2]\text{ClO}_4$ (380.9) Ber. C 53.61 H 3.44 Gef. C 53.70 H 3.42

3-Benzoyl-2-indenylessigsäure (8): 1.18 g (5 mmol) **6c** werden in 15 ml Eisessig und 10 ml 60proz. wäbr. Perchlorsäure 6 h bei 40°C gerührt. Die erkaltete Lösung wird mit Äther versetzt und mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt. Der Rückstand der Ätherphase liefert (aus Äther) 960 mg (68%) farblose Kristalle vom Schmp. 115°C.

IR (KBr): ≈ 3000 (breit, OH), 1695 und 1678 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 10.40$ ppm (s, CO_2H), 7.1–8.1 (m, 9 arom. H), 4.43 (s, $\text{CH}_2\text{--CO}_2\text{H}$), 3.67 (s, CH_2).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (278.3) Ber. C 77.68 H 5.07 Gef. C 77.38 H 5.38

3-Benzoyl-2-indenylessigsäure-methylester (9): 1.39 g (5 mmol) **8** werden, in 15 ml Äther suspendiert, bei 0°C mit äther. Diazomethanlösung bis zur Gelbfärbung versetzt. Nach 3 h wird das Lösungsmittel abgezogen; der Rückstand liefert aus wenig Äther 840 mg (57%) farblose Kristalle vom Schmp. 96°C.

IR (KBr): 1727 (CO_2CH_3), 1675 cm^{-1} (CO). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.2\text{--}8.2$ ppm (m, 9 arom. H), 4.41 (s, $\text{CH}_2\text{--CO}_2\text{R}$), 3.62 (s, 5H, CH_2 und CO_2CH_3).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 78.24 H 6.00

3-Methylindeno[2,1-c]-1,2-dithiol (10a): 1.52 g (5 mmol) **7a** werden bei Raumtemp. in 50 ml trockenem Petroläther suspendiert und unter Rühren mit 0.9 g (6 mmol) *N*-Äthyl-diisopropylamin versetzt. Nach 30 min wird filtriert, auf 10–20 ml eingeeengt und das Produkt durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff ausgefroren. Rotes Pulver in quantitativer Ausb. Zur Analyse wurde durch mehrmaliges Ausfrieren aus Petroläther gereinigt. Schmp. 88–89°C.

$\text{C}_{11}\text{H}_8\text{S}_2$ (204.2) Ber. C 64.70 H 3.95 Gef. C 65.00 H 4.25

3-Äthylindeno[2,1-c]-1,2-dithiol (10b): Aus **7b** analog **10a**. Rotes Pulver vom Schmp. 92°C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{S}_2$ (218.2) Ber. C 66.01 H 4.61 Gef. C 66.35 H 4.29

3-Phenylindeno[2,1-c]-1,2-dithiol (10c): Aus **7c** analog **10a**. Dunkelrotes, kristallines Pulver vom Schmp. 123°C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{S}_2$ (266.2) Ber. C 72.18 H 3.79 Gef. C 72.18 H 3.87

3-Benzylindeno[2,1-c]-1,2-dithiol (10d): Aus **7d** analog **10a**. Rotorangefarbenes, kristallines Pulver vom Schmp. 110°C.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (280.3) Ber. C 72.85 H 4.32 Gef. C 72.98 H 4.35

[435/73]