

C Experimenteller Teil

Analytik

^1H -NMR-Spektren:	Varian VXR 400 S
^{13}C -NMR-Spektren:	Varian VXR 400 S
	Alle ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden gegen Tetramethylsilan als internen Standard gemessen.
IR-Spektren:	Perkin-Elmer 125, Bruker, IFS 45
UV/Vis-Spektren:	Perkin-Elmer, Modell Lambda 3
Schmelzpunkte:	Reichert Thermovar BHT; die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert.
Elementaranalysen:	Mikroanalytisches Labor des Organisch-chemischen Instituts der Ludwig-Maximilian-Universität München.
Röntgenstrukturanalysen:	ENRAF-NONIUS CAD-4-Einkristall-Diffraktometer

Versuche mit sauerstoff- oder feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden in ausgeheizten Geräten unter Stickstoff als Schutzgas ausgeführt.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Standardvorschriften absoluiert ^[184¹⁹⁷].

Die Ausbeuten wurden nicht optimiert.

Der Verlauf der Umsetzungen wurde durch Dünnschichtchromatographie (DC) verfolgt. Hierzu ist DC-Aluminiumfolie (Kieselgel 60 F₂₅₄) der Fa. Merck verwendet worden.

Die präparative Säulenchromatographie wurde an Kieselgel 60 (0.063-0.200 mm) der Fa. Merck durchgeführt.

Wurden bei den verwendeten Ausgangsverbindungen keine Literaturzitate im allgemeinen oder experimentellen Teil angegeben, sind die Chemikalien im Handel erhältlich gewesen.

Indan-2-(9'-xanthyliden)-1,3-dion (2A):

Die Herstellung erfolgte nach Literatur [23].

$C_{22}H_{12}O_3$
(324.3)

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 1647 (s), 1636 (s), 1598 (m), 1583 (m), 1552 (w), 1484 (m), 1476 (m), 1470 (s), 1448 (m), 1428 (s), 1353 (m), 1330 (s), 1287 (m), 1260 (m), 1221 (m), 1193 (m), 1150 (w), 1134 (m), 1080 (w), 1025 (w), 1000 (m), 895 (w), 788 (m), 745 (m), 730 (m), 665 (w), 595 (m).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 246 (4.360), 267 (4.384), 332 (4.092), 443 (3.902).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.34-7.38 und 7.69-7.74 (2 m, 2 x 2 H, ABCD-System, B- und C-Teil, H-12,13,18,19), 7.51-7.54 (m, 2 H, ABCD-System erscheint als BCD-System, D-Teil, H-14,20), 8.55-8.57 (m, 2 H, ABCD-System, erscheint als ABC-System, H-11,17), 7.85-7.90 und 7.67-7.72 (2 m, 2 x 2 H, AA'BB'-System, o-subst. arom. H, Indan-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 189.54 (s, C-1,3), 121.97 (s, C-2), 140.46 (s, C-3A,7A), 122.27 (d, C-4,7), 134.01 (d, C-5,6), 154.82 (s, C-8), 121.97 (s, C-9,15), 135.00 (d, C-10,16), 123.24 (d, C-11,17), 132.78 (d, C-12,18), 117.23 (d, C-13,19), 153.70 (s, C-14,20).

Indan-2-(9'-thioxanthyliden)-1,3-dion (2B):

Die Herstellung erfolgte nach Literatur [23].

$C_{22}H_{12}O_2S$
(340.4)

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3055 (w), 1721 (m), 1685 (s), 1592 (m), 1569 (m), 1530 (s), 1432 (w), 1347 (m), 1324 (w), 1284 (m), 1251 (m), 1230 (w), 1185 (w), 1155 (m), 1080 (w), 1024 (w), 1001 (m), 775 (w), 746 (m), 736 (m), 670 (w), 617 (m).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 260 (sh, 4.15), 333 (4.207), 435 (4.050), 457 (4.033), 536 (3.982).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 7.37-7.41 (4 H), 7.60-7.64 (2 H) und 8.00-8.04 (2 H) (3 m, ABCD-System, Thioxanthen-H), 7.70-7.73 und 7.82-7.86 (2 m, 2 x 2 H, AA'BB'-System, o-subst. arom. H, Indanteil).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 188.65 (s, C-1,3), 123.71 (s, C-2), 140.99 (s, C-3A,7A), 122.79 (d, C-4,7), 135.13 (d, C-5,6), 153.82 (s, C-8), 131.07 (s, C-9,15), 131.33 (d, C-10,16), 126.41 (d, C-11,17), 128.90 (d, C-12,18), 124.54 (d, C-13,19), 134.20 (s, C-14,20).

1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyliden (17):

A ^[75]:

15 g (236 mmol) Kupferpulver wurden in 150 ml wasserfreiem Benzol und einer Spatelspitze Jod 48 h gerührt. Man fügte 3.0 g (6.7 mmol) 2,2'-Dibrom-1,1',3,3'-tetraoxo-2,2'-biindanyl (**21**) ^[71] hinzu und erhitze 6 h unter Rückfluß zum Sieden. Danach wurde die noch heiße Lösung vom Kupferpulver abfiltriert und das Filtrat auf ca. 15 ml eingeengt. Es schieden sich beim Abkühlen der eingeengten Lösung rote Kristallnadeln (110 mg, 5.7%) aus, die abfiltriert und aus wasserfreiem Toluol umkristallisiert wurden.

Ausb. 40 mg (2.1%, Lit 7% ^[75]).

B:

1.07 g (5 mmol) 2,2-Dichlor-1,3-indandion ^[198, 199] und 0,73 g (5 mmol) 1,3-Indandion wurden in wasserfreiem Dichlormethan gelöst und 1,75 ml (10 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin auf einmal zugegeben. Es trat eine sofortige Rotfärbung der Lösung auf. Nach zweitägigem Stehen filtrierte man von Niederschlag ab und destillierte das Lösungsmittel aus dem Filtrat i. Vak. ab. Den Rückstand erhitze man in Toluol und filtrierte heiß. Beim Abkühlen schied sich ein zähflüssiges, rotes Öl ab, von dem abgossen wurde. Dies wiederholte man noch 2 - 3 mal, bis sich auch nach längerem Stehen kein rotes Öl mehr abschied. Danach ließ man die Lösung mehrere Wochen stehen, wobei sich durch Verdunsten des Lösungsmittels wenige Kristalle bildeten. Diese wurden abgesaugt und aus wasserfreiem Toluol umkristallisiert. An der Kolbenwand und Boden schieden sich sehr wenige hellrote Kristalle ab, die sich im Schmelzpunkt und Schmelzverhalten als identisch mit den nach Methode A erhaltenen Kristallnadeln erwiesen.

Orangerote Kristallnadeln, Schmp. 269-271 °C, (Lit.-Schmp. 269-271 °C ^[83], 270-271 °C ^[75], 249-251 °C ^[86]).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] (lg ϵ) (Acetonitril) ^[86] = 278 (4.79), 344 (4.15);
 λ_{\max} [nm] (lg ϵ) (Benzol) ^[86] = 348 (4.16).

¹H-NMR (CDCl₃) ^[86]: δ = 7.7-8.1 (m, 8 H).

Kristallstrukturanalyse von 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyliden (17):

Ein geeigneter Einkristall konnte durch langsames Verdunsten einer Lösung von **17** in Toluol erhalten werden:

Kristalldaten:	
Formel	$C_{18}H_8O_4$
Molekulargewicht	288.26
Farbe, Habitus	orange gelb
Kristallgröße [mm]	$3/30 \times 5/30 \times 10/30$
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	Pbca Nr. 61
a [pm]	1287.0
b [pm]	695.6
c [pm]	2795.7
$\alpha = \beta = \gamma$ [°]	90
V [nm ³]	2.5030
Z	8
δ_{calc} [gcm ⁻³]	1.530
F (000)	1184.000
Strahlung [λ , nm]	Mo K_{α}
μ [cm ⁻¹]	1.019
Datensammlung und Auswertung:	
Lp, CHORT	0.9837 STDMIN, 1.0356 STDMAX
ω -Scan, 2Θ -Bereich [°]	4 - 46
Scanbreite [°]	$0.50 + 0.35 \tan \Theta$
max. Meßzeit [s]	120
gesammelte Daten	+h, +k, +l
Gesamtanzahl Reflexe	1734
unabhängige Reflexe	1734
beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	1252
Anzahl Parameter	199
R	0.0321
R_w	0.0428
GOF	1.60
Restelektronendichte (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	+ 0.110 bis -0.164
Meßtemperatur 296 ± 1 K, ENRAF-CAD-4-Diffraktometer, Lösung mit dem SIR-Programm, Verfeinerung nach MolEN, Rechner: MICRO-VAX 3100	

1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyl (20) ^[71]:

118.1 g (1.0 mol) Bernsteinsäure und 118.5 g (0.8 mol) Phthalsäureanhydrid wurden in einem 1 l-Rundkolben auf dem Heißluftbad solange bei 220 °C gehalten, bis eine gleichmäßige klare Schmelze entstanden war. Zu dieser Schmelze fügte man 34.35 g (0.35 mol) wasserfreies Kaliumacetat und hielt die Temperatur für weitere 3 h bei etwa 230 °C. Bereits nach 1 h begann die Schmelze unter Aufblähen und Rotfärbung sich zu verfestigen. Schließlich ließ man auf 100 °C abkühlen und fügte 250 ml Wasser hinzu. Es entstand eine rote Suspension, in die zur Auflösung sämtlicher größerer Kristallmassen etwa 1 h lang Wasserdampf eingeleitet wurde. Die rote Kristallmasse saugte man ab und wusch solange mit Ethanol, bis das Filtrat fast farblos ablief. Nach Trocknen der Kristallmasse (77.5 g) wurde diese in 500 ml wasserfreiem Methanol aufgeschlämmt und eine Lösung von 18.4 g (0.8 mol) Natrium in 250 ml Methanol zugegeben. Nach Zugabe der Methylatlösung färbte sich die Lösung schlagartig braunrot. Man hielt die Lösung etwa 30 min bei 60 °C im Wasserbad. Dabei schied sich ein schwarzer Festkörper ab, der abgesaugt wurde und mit wasserfreiem Methanol mehrmals gewaschen wurde, bis das Filtrat nur noch leicht gefärbt ablief. Man schlämte den aus dem Dinatriumsalz des 1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyl (**20**) und des 6,11-Dihydroxy-5,12-naphacendions (**19**) bestehenden Filterkuchen in ca 0.8 l kochendem Wasser auf und filtrierte heiß. Aus diesem Filtrat wurde nach Ansäuern mit Salzsäure eine violette Kristallmasse ausgefällt. Der rotgefärbte Filtrückstand, hauptsächlich bestehend aus dem Dinatriumsalz des 6,11-Dihydroxy-5,12-naphacendions (**19**), wurde mehrmals mit heißem Wasser gewaschen und ebenfalls mit Salzsäure angesäuert.

1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyl (**20**) wurde aus 1,2-Dichlorethan umkristallisiert. Ausb. 45 g (38.8%, bezogen auf Phthalsäureanhydrid), violettbraune, feine Kristallnadeln, Schmp. 297 °C (Lit.-Schmp. 297 °C ^[71, 82]).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] (lg ϵ) (Dioxan) ^[77] = 221 (4.55), 247 sh (3.86), 290 (4.49), 348 sh (3.80), 364 (3.87), 497 (3.33); weitere UV-Daten für **20** in Acetonitril und Ethanol finden sich in Literatur ^[77] und ^[78].

¹H-NMR (CDCl₃) ^[77]: δ = 7.25 (s, 4 H), 14.53 (s, 2 H, 2 OH, austauschbar mit D₂O).

2,2'-Dibrom-1,1',3,3'-Tetraoxo-2,2'-biindanyl (21) ^[71]:

Die Bromierung von **20** erfolgte nach der Vorschrift in Literatur ^[71] in Eisessig unter Zusatz von 2 Äquivalenten Brom. Das ausgefallene, weiße Pulver wurde abgesaugt, mit wenig Ethanol und Ether nachgewaschen.

Ausb. ca. 60 %, weißes Pulver.

2,2-Dichlor-1,3-indandion (22) ^[198, 199]:

10.0 g (56 mmol) Ninhydrin wurden in 150 ml wasserfreiem THF gelöst mit 0.75 ml DMF versetzt und die Lösung zusammen mit 30 ml (420 mmol) Thionylchlorid 30 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Während der Umsetzung war Gasentwicklung zu beobachten und nach anfänglicher roter Färbung blieb eine gelbe Lösung zurück. Der Überschuß an Thionylchlorid und das THF wurden i. Vak. abdestilliert und der gelbliche Rückstand aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausb. 9.83 g (82%), (Lit. ^[199] 92%), farblose, sich an der Luft langsam verfärbende Kristallplättchen, Schmp. 124-125 °C (Lit.-Schmp. 124-125 °C ^[198, 199]).

2,2-Dibrom-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (34) ^[99]:

2.0 g (14 mmol) 5,5-Dimethyl-1,3-cyclohexandion (**32**, R = CH₃, Dimedon) wurden in 50 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 5.08 g (29 mmol) N-Bromsuccinimid 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die noch warme Lösung wurde von dem entstandenen Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. abdestilliert.

Ausb. 2.9 g (70%), farblose Kristalle, Schmp. 143 °C (Lit.-Schmp. 144 °C ^[100]).

2,2-Dibrom-1,3-cyclohexandion (34) ^[99]:

10.0 g (89 mmol) 1,3-Cyclohexandion (**32**, R = H) wurden zusammen mit 31.8 g (179 mmol) N-Bromsuccinimid in 200 ml Tetrachlorkohlenstoff ca. 20 min unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Die noch warme Lösung wurde vom entstandenen Succinimid abgesaugt und das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. abdestilliert.

Ausb. 20.4 g (85%), farblose Kristalle, Schmp. 89-90 °C (Lit.-Schmp. 90-91 °C ^[99]).

2,2'-Dihydroxy(bi-1-cyclohexen-1-yl)-6,6'-dion (37A):

Je 5 mmol **34A** und **32A** wurden in wasserfreiem Acetonitril mit 2 Moläquivalenten N-Ethyl-diisopropylamin versetzt und danach das Gemisch 12 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der ölige Rückstand mit Ethanol übergossen. Am nächsten Tag saugte man die entstandenen Kristalle ab und kristallisierte sie aus Ethanol um.

Ausb. 11 mg (1%) (siehe Kapitel 2), farblose Kristalle, Schmp. 251-253 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.46$ (t, 4 H, CH_2 , $^3\text{J} = 6.4$ Hz), 2.50 (t, 4 H, CH_2 , $^3\text{J} = 6.4$ Hz), 2.00 (quint, 4 H, CH_2 , $^3\text{J} = 6.4$ Hz).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 19.5$ (t, CH_2), 26.5 (t, CH_2), 36.6 (t, CH_2), 129.6 (s, olef. C-2,2'), 157.3 (s, olef. C-3,3'), 189.2 (s, CO, C-1,1').

Dimethylmaleinsäureanhydrid (71) ^[145]:

232.14 g (2.0 mol) Maleinsäure wurden unter Erwärmung in ca. 350 ml Eisessig gelöst und diese Lösung innerhalb 60 min zu einer siedenden Lösung von 94.1 g (1.0 mol) 2-Aminopyridin in 250 ml Eisessig getropft. Nach beendeter Zugabe wurde noch etwa 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und danach das Lösungsmittel zum größten Teil abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Abkühlen auf 100 °C mit 500 ml 4 n Schwefelsäure 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel das Produkt in Form weißer Kristallplättchen an, die abgesaugt und über P_2O_5 getrocknet wurden. Das 2-Aminopyridin ließ sich durch Neutralisation des Filtrats mit Natronlauge und anschließender Umkristallisation zurückgewinnen.

Gereinigt wurde die Kristallmasse des Dimethylmaleinsäureanhydrid durch Vakuumdestillation über ein kurzes gebogenes Glasrohr.

Ausb. 89.5 g (71%, Lit. ^[145] 75%), farblose Kristalle, Schmp. 94 °C (Lit.-Schmp. 94 °C ^[145]).

Ethoxycarbonyltriphenylphosphoniumylid (72):

Die Herstellung erfolgte nach den Angaben in Lit. ^[147]. Das aus kaltem Wasser ausgefallene Ylid wurde abgesaugt, gut mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Ylid konnte ohne Umkristallisation direkt für weitere Umsetzungen verwendet werden.

Ethyl-(E,Z)-3,4-dimethyl-5-oxo-2,5-dihydrofuran-2-ylidenacetat-(73) ^[130a]:

25.22 g (0.20 mol) Dimethylmaleinsäureanhydrid (71) und 69.67 (0.20 mol) Ethoxycarbonyltriphenylphosphoniumylid (72) ^[147] wurden in 200 ml trockenem Chloroform unter Stickstoffatmosphäre 14 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand auf eine kurze Kieselgelsäule gebracht. Das E/Z-Isomerengemisch des entstandenen ungesättigten Lactons wurde mit Diethylether eluiert, während das Triphenylphosphinoxid fast unbeweglich auf der Säulenoberfläche haftete. Das Eluat wurde vom Lösungsmittel durch Destillation befreit und das zurückgebliebene Öl i. Vak. von anhaftenden Lösungsmittelresten befreit (Ausb. 95%). Das Isomerengemisch ließ sich leicht durch präparative Säulenchromatographie in das E- bzw. Z-Isomere auftrennen (Petrolether-

Ether 2:3 als Laufmittel). Für eine Weiterverarbeitung ist es allerdings nicht erforderlich, die Isomeren zu trennen.

Ein Teil des Isomerengemisches wurde mit dem beschriebenen Verfahren in die Isomeren aufgetrennt. Die beiden Isomeren wiesen die in der Literatur beschriebenen Eigenschaften auf ^[130a]. Beide Isomere ließen sich durch Destillation im Hochvakuum reinigen.

2-Carbonylethoxy-4,5-dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (74) ^[130d]:

37.3 g (0.19 mol) des obigen E/Z-Isomerengemisches wurden in 400 ml wasserfreiem Methanol gelöst und diese Mischung schnell zu einer Lösung von 9.5 g (0.41 mol) Natrium in 300 ml Methanol hinzugefügt. Es trat sofort eine tieforange Färbung der Lösung auf. Nach 2 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. ohne Temperatursteigerung zu etwa dreiviertel abdestilliert und der Rückstand mit verd. Salzsäure auf pH 2 eingestellt. Dabei war ein Farbumschlag nach Gelb zu beobachten. Das Produkt wurde mit 50 ml Dichlormethan (4 mal) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Abdestillieren des Lösungsmittels der ölige Rückstand i. Vak. destilliert. Die Fraktion bei 128-130 °C (15 mm) erwies sich als das gewünschte Produkt.

Ausb. 31.7 g (84.2%), (Lit 89% ^[130d]), hellgelbes, viskoses Öl.

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (75) ^[130d]:

10.0 g (50 mmol) 2-Carbonylethoxy-4,5-dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (74) wurden mit 150 ml 10proz. Salzsäure 2 h bei etwa 40 - 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung viermal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten, organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der gelbe ölige Rückstand im Hochvakuum destilliert (70 °C, 18 mm). Das Produkt kristallisierte bereits im Kühler, so daß bei Wiederholung dieses Ansatzes ohne Kühlung destilliert wurde.

Das Produkt kann auch erhalten werden, wenn das Natriumsalz des 2-Carbonylethoxy-4,5-dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dions (74) mit 10proz. Salzsäure behandelt wird. Dies hat gegenüber dem Einsatz des 1,3-Dions (74) den Vorteil, daß eine Destillation wegfällt.

Ausb. 5.0 g (81%), (Lit. 85% ^[130d]), fahlgelbe Kristalle, Schmp. 45-46 °C (Lit.-Schmp. 45-47 °C ^[130d], 47-48 °C ^[123c]).

Gesamtausbeute bezogen auf 0.2 mol Dimethylmaleinsäureanhydrid 64.5%.

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2954 (w), 1764 (m), 1740 (m), 1702 (s), 1433 (w), 1388 (m), 1373 (m), 1341 (w), 1324 (w), 1265 (m), 1112 (w), 913 (w), 810 (w), 670 (w), 555 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 244 (4.141) in Ethanol;
 λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 246 (4.153), 468 (2.584) in 1 N Natronlauge.
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 2.04 (s, 6 H, CH_3), 2.85 (s, 2 H, CH_2).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 9.2 (q, CH_3), 40.8 (t, CH_2), 156.3 (s, olef. C), 200.4 (s, CO).

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[bis(4'-dimethylaminophenyl)methyliden]-1,3-dion
(85):

1.34 g (5 mmol) 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (**81**) in 50 ml wasserfreiem Acetonitril wurden mit 0.52 ml (6 mmol) Oxalylchlorid versetzt; dabei färbte sich die Lösung sofort unter Gasentwicklung blau. Man ließ 30 min bei Raumtemp. rühren, fügte schließlich 0.63 g (5 mmol) 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) und tropfenweise eine Lösung von 0.85 ml (5 mmol) Hünig-Base in 10 ml wasserfreiem Acetonitril hinzu. Nach 30 min bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand in wenig Chloroform gelöst und an einer Kieselgelsäule (CHCl_3 als Eluens) chromatographiert. Da eine gelbe Verunreinigung mit nahezu gleichem R_f -Wert mitgelaufen war, die durch Umkristallisation nicht zu entfernen war, wurde nochmals an einer sehr lange Säule (Kieselgel, 1,2-Dichlorethan als Eluens) chromatographiert. Auf der nassen Säule war die Schichtgrenze zwischen dem Produkt und der Verunreinigung visuell nicht zu erkennen. Sobald das als Front laufende Produkt den unteren Auslaß der Säule erreicht hatte, ließ man die Säule trockenlaufen und löste nun die erkennbaren Schichten manuell aus der Säule. Das Kieselgel mit dem orangen Produkt wurde mit Essigester extrahiert, das Lösungsmittel des Extraktes i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 160 mg (4.2%), orange Kristallplättchen, Schmp. 233-238 °C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{N}_2$	Ber.	C 76.98	H 7.00	N 7.48
(374.5)	Gef.	C 76.99	H 6.82	N 7.39

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2910 (w), 2860 (w), 2810 (w), 1664 (s), 1663 (s), 1598 (s), 1551 (m), 1503 (s), 1444 (m), 1366 (s), 1329 (m), 1313 (m), 1290 (w), 1258 (m), 1231 (w), 1188 (m), 1164 (m), 1053 (m), 948 (w), 818 (w), 778 (w), 705 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 265 (4.381), 322 (3.695), 451 (4.562).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.99 (s, 6 H, CH_3), 3.04 (s, 12 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.62-6.65 und 7.12-7.16 (2 m, 2 x 4 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 194.48 (s, C-1,3), 117.08 (s, C-2), 149.01 (s, C-4,5), 9.03 (q, C-6,7, CH_3), 160.98 (s, C-8), 126.16 (s, C-9,15), 134.77 (d, C-10,14,16,20), 110.18 (d, C-11,13,17,19), 152.34 (s, C-12,18), 40.05 (q, C-21,22,23,24, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Kristallstrukturanalyse von 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[bis(4'-dimethylamino-phenyl)methylen]-1,3-dion (85):

Ein geeigneter prismatischer Einkristall konnte durch Kristallisation aus Ethanol erhalten werden:

Kristalldaten:	
Formel	$C_{24}H_{26}N_2O_2$
Molekulargewicht	374.5
Farbe, Habitus	orange Plättchen
Kristallgröße [mm]	$0.5 \times 0.5 \times 0.13$
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$
a [pm]	11.691 (2)
b [pm]	13.400 (3)
c [pm]	14.247 (3)
β [°]	113.12 (3)
V [nm ³]	2052.7 (7)
Z	4
δ_{calc} [gcm ⁻³]	1.212
F (000)	800
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.610
Datensammlung und Auswertung:	
Strahlung [λ , nm]	Cu K_{α}
μ [cm ⁻¹]	1.54178
2 Θ -Bereich [°]	2.0 bis 90 °
ω -Scanbereich	1.20 ° plus K_{α} -separation
Scangeschwindigkeit [°]	konstant 100.00 ° / min in ω
Scantyp	2 Θ - Θ
gesammelte Daten	$0 \leq h \leq 9, 0 \leq k \leq 12, -13 \leq l \leq 12$
Gesamtanzahl Reflexe	1676
unabhängige Reflexe	1567 ($R_{\text{int}} = 2.84 \%$)
beobachtete Reflexe mit $F > 4.0 \sigma(F)$	994
verfeinerte Parameter	254
Absorptionskorrektur	n/a
R	0.0907
R_w	0.1280
GOF	1.35
Restelektronendichte (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	0.29 bis -0.27
Meßtemperatur 299 ± 1 K, Siemens P4-Diffraktometer, Lösung mit Siemens SHELXTL IRIS unter Nutzung direkter Methoden.	

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[(4'-dimethylaminodiphenyl)methyliden]-1,3-dion (86):

0.90 g (4 mmol) 4-Dimethylaminobenzophenon (**82**) wurden in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und nach Zugabe von 0.43 ml (5 mmol) Oxalylchlorid 1 h bei Raumtemp. gerührt. Zu der entstandenen roten Lösung fügte man 0.50 g (4 mmol) 4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**75**) und innerhalb 10 min tropfenweise 0.85 ml (5 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin. Nach 1 h bei Raumtemp. fügte man nochmals tropfenweise 0.35 ml Hünig-Base hinzu. Schließlich wurde noch 1 h bei Raumtemp. gerührt und danach das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Den Rückstand löste man in wenig Chloroform auf und chromatographierte an einer Kieselgelsäule (Eluens CHCl_3). Die orangefarbene Fraktion, die als Front voranlief, wurde aufgefangen und aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 635 mg (48.0%), gelborange, stark verfilzte, feine Kristallnadeln, Schmp. 185-186 °C.

$\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$	Ber.	C 79.73	H 6.39	N 4.23
(331.4)	Gef.	C 79.97	H 6.41	N 4.08

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2925 (w), 1668 (s), 1608 (s), 1577 (m), 1549 (s), 1524 (s), 1490 (m), 1444 (m), 1369 (m), 1327 (m), 1253 (m), 1204 (m), 1166 (m), 1130 (w), 1053 (m), 1003 (w), 950 (w), 827 (w), 821 (w), 766 (m), 715 (m), 700 (w), 625 (w), 565 (w), 527 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 268 (4.100), 306 (4.013), 458 (4.313).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 1.97 und 2.03 (2 s, 2 x 3 H, CH_3), 3.04 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.60-6.63 und 7.14-7.15 (2 m, 2 x 2 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.13-7.19 und 7.34-7.38 (2 m, 2 x 2 H, o- und m-arom. H), 7.44-7.47 (m, 1 H, p-arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 193.93 und 193.48 (2 s, C-1,3), 119.63 (s, C-2), 150.63 und 150.69 (s, C-4,5), 9.05 und 9.16 (2 q, C-6,7), 159.62 (s, C-8), 129.65 (s, C-9), 134.72 (d, C-10,14), 110.12 (d, C-11,13), 152.45 (s, C-12), 125.17 (s, C-15), 131.11 (d, C-16,20), 127.44 (d, C-17,19), 140.04 (d, C-18), 40.03 (q, C-21,22, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[bis(4'-methoxyphenyl)methyliden]-1,3-dion (87):

0.96 g (4 mmol) 4,4'-Dimethoxybenzophenon (**83**) wurden mit 10 ml Thionylchlorid für 8 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das überschüssige Thionylchlorid wurde i. Vak. abdestilliert, der trockene Kolbenrückstand in 20 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und 0.49 g (4 mmol) 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) hinzugefügt. Innerhalb 15 min ließ man eine Lösung von 0.68 ml (4 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin in 10 ml Acetonitril zutropfen. Beim Rühren über Nacht fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich beim Einengen der Lösung i. Vak. auf ca. 10 ml vermehrte. Der Niederschlag wurde abgesaugt und aus 100 ml Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 410 mg (25%), zitronengelbe, feine Kristallnadeln, Schmp. 230-239 °C.

$C_{22}H_{20}O_4$ (348.4)	Ber. C 75.84 Gef. C 75.97	H 5.79 H 5.58
------------------------------	------------------------------	------------------

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3010 (w), 2970 (w), 2930 (w), 2840 (w), 1672 (s), 1644 (w), 1601 (s), 1575 (m), 1552 (s), 1507 (s), 1460 (w), 1440 (w), 1420 (w), 1378 (w), 1308 (w), 1285 (m), 1256 (s), 1177 (m), 1170 (s), 1135 (w), 1054 (m), 1025 (m), 948 (w), 930 (w), 841 (m), 834 (m), 810 (w), 781 (w), 777 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 353 (4.289), 400 (sh, 3.70).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.02 (s, 6 H, CH_3), 3.86 (s, 6 H, OCH_3), 6.86-6.90 und 7.13-7.16 (2 m, 2 x 4 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 193.46 (s, C-1,3), 120.85 (s, C-2), 151.37 (s, C-4,5), 9.16 (q, C-6,7, CH_3), 158.77 (s, C-8), 131.15 (s, C-9,15), 133.69 (d, C-10,14,16,20), 112.94 (d, C-11,13,17,19), 161.78 (s, C-12,18), 55.33 (q, C-21,22, OCH_3).

Indan-2-[bis(4'-dimethylaminophenyl)methyliden]-1,3-dion (88):

Analog **85** unter Verwendung von je 5 mmol **81** und **12**. Es wurden 2 Äquivalente Hünig-Base auf einmal zugegeben.

Ausb. 1.15 g (58%), Plättchen mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 277-279 °C.

$C_{26}H_{24}O_2N_2$
(396.5)

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2910 (w), 2900 (w), 2805 (w), 1660 (m), 1640 (w), 1592 (s), 1543 (w), 1532 (w), 1475 (s), 1462 (m), 1442 (m), 1414 (w), 1370 (m), 1346 (m), 1326 (s), 1293 (w), 1258 (w), 1185 (m), 1174 (m), 1151 (m), 1033 (m), 998 (w), 950 (w), 820 (w), 755 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 250 (4.488), 271 (4.435), 407 (3.981), 515 (4.754), 417 (3.821), 516 (4.522).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.09 (s, 12 H, $N(CH_3)_2$), 6.66-6.69 und 7.27-7.30 (2 m, 2 x 4 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.62-7.65 und 7.79-7.82 (2 m, 2 x 2 H, AA'BB'-System, o-subst. arom. H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 190.71 (s, C-1,3), 120.62 (s, C-2), 140.44 (s, C-3A,7A), 121.77 (d, C-4,7), 133.35 (d, C-5,6), 168.17 (s, C-8), 126.11 (s, C-9,15), 136.19 (d, C-10,14,16,20), 110.30 (d, C-11,13,17,19), 153.38 (s, C-12,18), 40.05 (q, C-21,22,23,24, $N(CH_3)_2$).

Indan-2-[(4'-dimethylaminodiphenyl)methyliden]-1,3-dion (89):

0.90 g (4 mmol) 4-Dimethylaminobenzophenon (**82**) wurden in 50 ml wasserfreiem Acetonitril gelöst und nach Zugabe von 0.43 ml (5 mmol) Oxalylchlorid 1 h bei Raum-

temp. gerührt. Zu der entstandenen roten Lösung des chlorierten Ketons gab man 0.58 g (4 mmol) 1,3-Indandion und 1.36 ml (8 mmol) N-Ethyldiisopropylamin. Anschließend erwärmte man die Lösung 1 h unter Rückfluß zum Sieden. Nach dem Abkühlen destillierte man das Lösungsmittel i. Vak. ab und löste den rotvioletten öligen Rückstand in wenig Chloroform. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluens CHCl_3) erhielt man ein rotes Öl, welches aus 50 ml wasserfreiem Ethanol umkristallisiert wurde.

Ausb. 910 mg (64.4%), rote Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 212.5-214 °C (ab 205 °C Sublimation beobachtbar).

$\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ (353.4)	Ber.	C 81.56	H 5.42	N 3.96
	Gef.	C 81.33	H 5.52	N 4.09

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2910 (w), 1672 (s), 1606 (s), 1542 (m), 1507 (s), 1486 (s), 1465 (m), 1437 (m), 1373 (m), 1350 (m), 1324 (s), 1248 (m), 1203 (m), 1182 (m), 1172 (m), 1152 (m), 1036 (m), 1025 (w), 997 (m), 948 (w), 823 (w), 787 (w), 754 (m), 735 (w), 725 (w), 701 (w), 680 (w), 612 (w), 562 (w), 532 (w), 520 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 256 (4.462), 323 (3.973), 344 (4.037), 379 (3.752), 417 (3.821), 516 (4.522).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.07 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.61-6.65 und 7.27-7.31 (2 m, 2 x 2 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.13-7.19 und 7.34-7.38 (2 m, 2 x 2 H, o- und m-arom. H), 7.49-7.53 (m, 1 H, p-arom. H) 7.64-7.70 (m, 2 H, ABCD-System, B- und C-Teil, o-subst. arom. H), 7.78-7.80 und 7.87-7.89 (2 m, 2 H, ABCD-System, A- und D-Teil, o-subst. arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 190.44 und 189.57 (2 s, C-1,3), 123.41 (s, C-2), 140.67 und 140.52 (2 s, C-3A,7A), 122.34 und 122.16 (2 d, C-4,7), 134.04 und 134.03 (2 d, C-5,6), 166.84 (s, C-8), 130.44 (s, C-9), 136.32 (d, C-10,14), 110.10 (d, C-11,13), 153.60 (s, C-12), 125.18 (s, C-15), 131.74 (d, C-16,20), 127.56 (d, C-17,19), 140.12 (d, C-18), 39.99 (q, C-21,22, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Indan-2-[bis(4'-methoxyphenyl)methyliden]-1,3-dion (90):

Analog **87** unter Verwendung von je 4 mmol **83** und **12**. Es wurden 2 Äquivalente Hünig-Base auf einmal zugegeben. Umkristallisation aus Ethanol.

Ausb. 450 mg (32.9%), orangegelbe Kristallnadeln, Schmp. 167-196 °C.

$\text{C}_{24}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (370.4)	Ber.	C 77.82	H 4.90
	Gef.	C 77.84	H 5.17

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2975 (w), 2925 (w), 2840 (w), 1678 (s), 1599 (s), 1572 (m), 1523 (m), 1503 (s), 1465 (w), 1420 (w), 1531 (m), 1329 (m), 1306 (m), 1287 (w), 1253 (s), 1174 (s), 1154 (m), 1015 (w), 1035 (m), 1003 (w), 838 (w), 810 (w), 753 (w), 731 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 246 (4.456), 263 (4.382), 300 (sh, 3.550), 365 (sh, 4.07), 390 (4.352), 449 (4.119).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.88$ (s, 6 H, OCH_3), 6.91-6.94 und 7.24-7.28 (2 m, 2 x 4 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.72-7.74 und 7.87-7.89 (2 m, 2 x 2 H, AA'BB'-System, o-subst. arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 189.82$ (s, C-1,3), 125.01 (s, C-2), 140.66 (s, C-3A,7A), 122.63 (d, C-4,7), 134.50 (d, C-5,6), 166.14 (s, C-8), 131.24 (s, C-9,15), 134.69 (d, C-10,14,16,20), 113.13 (d, C-11,13,17,19), 162.79 (s, C-12,18), 55.41 (q, C-21,22, OCH_3).

4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-2-[(4'-dimethylaminophenyl)methylen]-1,3-dion (**97**):

0.37 g (3 mmol) 4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**75**) und 0.45 g (3 mmol) 4-Dimethylaminobenzaldehyd (**94**) wurden in 40 ml Eisessig gelöst und die Lösung anschließend auf 50 °C erwärmt. Man fügte 5 ml eines Gemisches aus Eisessig-Piperidin (1.2:1) hinzu und hielt 4 h bei 50 °C. Nach 2 d bei Raumtemp. wurde das überschüssige Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Der Rückstand wurde abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und aus 50 ml Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 350 mg (45.7%), orangerote Kristalle mit Oberflächenglanz, Schmp. 214-216 °C.

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$	Ber.	C 75.27	H 6.71	N 5.49
(255.3)	Gef.	C 75.35	H 6.48	N 5.53

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2918 (w), 1713 (m), 1664 (s), 1660 (s), 1561 (s), 1527 (s), 1439 (s), 1418 (m), 1376 (s), 1333 (m), 1315 (m), 1270 (w), 1232 (w), 1188 (s), 1167 (s), 1121 (m), 1087 (m), 1038 (m), 1000 (w), 975 (w), 949 (w), 839 (m), 805 (w), 773 (m), 730 (w), 700 (m), 598 (w), 529 (m), 525 (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 263 (sh, 4.04), 308 (3.311), 322 (3.386), 435 (4.654).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.04$ und 2.06 (2 s, 2 x 3 H, CH_3), 3.07 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 6.67-6.70 und 8.30-8.34 (2 m, 2 x 2 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.37 (s, 1 H, C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 195.22$ und 193.46 (2 s, C-1,3), 119.40 (s, C-2), 149.21 und 152.97 (2 s, C-4,5), 9.17 und 9.18 (2 q, C-6,7), 141.25 (d, C-8), 121.44 (s, C-9), 136.38 (d, C-10,14), 111.22 (d, C-11,13), 153.11 (s, C-12), 39.96 (q, C-15,16, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-2-[(4'-methoxyphenyl)methylen]-1,3-dion (**98**):

0.37 g (3 mmol) 4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**75**) und 0.49 ml (4 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd (**95**) wurden in 40 ml Eisessig gelöst. Man fügte 5 ml eines Gemisches aus Eisessig-Piperidin (1.2:1) hinzu und hielt 4 h bei 50 °C. Nach 2 d bei Raumtemp. wurde das überschüssige Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert. Aus dem gelblichen öligen Rückstand fielen innerhalb 2 d gelbe Kristalle aus, die abgesaugt und mit Ethanol gewaschen wurden. Man kristallisierte aus 30 ml Ethanol um.

Ausb. 190 mg (26%), gelbe Kristallnadeln, Schmp. 144.5-145.5 °C.

$C_{15}H_{14}O_3$ (242.2)	Ber.	C 74.36	H 5.82
	Gef.	C 74.15	H 5.65

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3102 (w), 3040 (w), 2980 (w), 2945 (w), 2918 (w), 2848 (w), 1720 (m), 1678 (s), 1674 (s), 1644 (s), 1624 (m), 1585 (s), 1583 (s), 1514 (s), 1462 (m), 1430 (w), 1386 (m), 1381 (m), 1326 (m), 1311 (m), 1262 (s), 1256 (s), 1208 (m), 1179 (s), 1132 (w), 1087 (m), 1042 (m), 1022 (s), 1015 (m), 976 (w), 963 (w), 950 (w), 945 (w), 848 (s), 830 (w), 816 (m), 773 (s), 709 (w), 653 (w), 595 (w), 539 (m), 534 (m), 526 (m).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 355 (4.460).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.08 (s, 6 H, CH_3), 3.87 (s, 3 H, OCH_3), 6.94-6.98 und 8.34-8.37 (2 m, 2 x 2 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.43 (s, 1 H, C-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 194.32 und 192.89 (2 s, C-1,3), 122.67 (s, C-2), 150.78 und 150.64 (2 s, C-4,5), 9.30 und 9.32 (2 q, C-6,7), 140.44 (d, C-8), 126.20 (s, C-9), 135.96 (d, C-10,14), 114.14 (d, C-11,13), 163.61 (s, C-12), 55.46 (q, C-15, OCH_3).

4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-2-[(3',4'-dimethoxyphenyl)methylen]-1,3-dion (99):

Analog **97** und **98** unter Verwendung von 0.37 g (3 mmol) 4,5-Dimethyl-4-cyclopenten-1,3-dion (**75**) und 0.50 g (3 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**); Umkristallisation aus 20 ml Ethanol.

Ausb. 320 mg (25.5%), gelbe Kristallnadeln, Schmp. 176-178 °C.

$C_{16}H_{16}O_4$ (272.3)	Ber.	C 70.58	H 5.92
	Gef.	C 70.61	H 5.83

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3085 (w), 3010 (w), 2970 (w), 2948 (w), 2929 (w), 2840 (w), 1715 (m), 1673 (s), 1647 (s), 1618 (m), 1594 (s), 1575 (m), 1519 (s), 1505 (m), 1460 (m), 1432 (m), 1426 (m), 1377 (m), 1334 (w), 1323 (w), 1279 (s), 1251 (s), 1231 (m), 1687 (m), 1167 (s), 1147 (s), 1084 (w), 1035 (m), 1018 (s), 953 (w), 924 (w), 895 (w), 807 (m), 771 (s), 736 (w), 712 (w), 614 (w), 575 (w), 525 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 330 (sh, 4.050), 371 (4.416).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 2.08 (s, 6 H, CH_3), 3.95 und 4.03 (2 s, 2 x 3 H, OCH_3), 6.90 (d, 1 H, 3J = 8.3 Hz, ABX-System, A-Teil), 7.57 (dd, 1 H, 3J = 8.3 Hz, 4J = 2.0 Hz, ABX-System, B-Teil), 8.61 (d, 1 H, 4J = 2.0 Hz, ABX-System, X-Teil), 7.39 (s, 1 H, C-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 194.22 und 193.08 (2 s, C-1,3), 122.55 (s, C-2), 148.76 und 152.83 (2 s, C-4,5), 9.30 und 9.38 (2 q, C-6,7), 140.97 (d, C-8), 126.62 (s, C-9), 114.89 (d, C-10), 150.76 (s, C-11), 154.65 (s, C-12), 110.53 (d, C-13), 129.76 (d, C-14), 55.98 und 56.07 (q, C-15,16, OCH_3).

Herstellung der Verbindungen 100 – 102:

Je 0.73 g (5 mmol) 1,3-Indandion und 5 mmol des jeweiligen Aldehyds (0.74 g 4-Dimethylaminobenzaldehyd (**94**), 0.61 ml 4-Methoxybenzaldehyd (**95**) bzw. 0.83 g 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**)) wurden in 50 ml Ethanol 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Bereits beim Abkühlen fielen Kristalle der Produkte **100**, **101** bzw. **102** aus, die abgesaugt und mit Ethanol gewaschen wurden.

100 wurde aus 50 ml Acetonitril, **101** wurde aus 20 ml Ethanol umkristallisiert, **102** aus ca. 150 ml Ethanol unter Zusatz von wenig Chloroform.

Beim Umkristallisieren von **100** aus Acetonitril fielen anfangs lange Nadeln aus, die sich allerdings beim Stehen der Lösung über Nacht in rote Kristallquader mit blauem Oberflächenglanz umwandelten.

100, **101** und **102** stimmten mit den literaturbekannten Daten in Schmelzpunkt und Spektrum überein.

Indan-2-[(4'-dimethylaminophenyl)methylen]-1,3-dion (**100**):

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 1715 (w), 1661 (s), 1613 (w), 1595 (w), 1556 (s), 1517 (s), 1463 (w), 1441 (m), 1414 (w), 1375 (m), 1347 (m), 1326 (m), 1189 (m), 1154 (m), 1090 (w), 1018 (w), 933 (m), 940 (w), 900 (w), 823 (w), 738 (w), 675 (w), 519 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 251 (4.370), 270 (4.189), 323 (3.233), 482 (4.856).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) [^{168a}]: δ = 191.6 und 189.9 (2 s, C-1,3), 123.0 (s, C-2), 139.9 und 142.3 (2 s, C-3A,7A), 122.4 (d, C-4,7), 134.3 und 134.0 (d, C-5,6), 147.4 (d, C-8), 122.1 (s, C-9), 138.0 (d, C-10,14), 111.4 (d, C-11,13), 153.9 (s, C-12), 40.0 (q, C-15,16, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Indan-2-[(4'-methoxyphenyl)methylen]-1,3-dion (**101**):

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2848 (w), 1718 (w), 1687 (s), 1616 (w), 1597 (m), 1582 (s), 1562 (s), 1512 (s), 1433 (m), 1384 (w), 1355 (w), 1315 (m), 1270 (s), 1251 (m), 1210 (m), 1181 (s), 1158 (m), 1080 (w), 1025 (m), 994 (w), 836 (w), 736 (m), 565 (w), 527 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 253 (4.386), 302 (3.532), 386 (4.557).

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.91 (s, 3 H, OCH_3), 7.00-7.03 und 8.53-8.56 (2 m, 2 x 2 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.76-7.80 und 7.96-8.01 (2 m, 2 x 2 H, ABCD-System, o-subst. arom. H), 7.85 (s, 1 H, C-H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, CDCl_3) [^{168a}]: δ = 190.7 und 189.4 (2 s, C-1,3), 126.5 (s, C-2), 140.0 und 142.4 (2 s, C-3A,7A), 123.0 (d, C-4,7), 134.8 und 135.0 (2 d, C-5,6), 146.7 (d, C-8), 126.6 (s, C-9), 137.2 (d, C-10,14), 114.4 (d, C-11,13), 164.0 (s, C-12), 55.6 (q, C-15, OCH_3).

Indan-2-[(3',4'-dimethoxyphenyl)methylen]-1,3-dion (**102**):

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3098 (w), 3019 (w), 2950 (w), 2850 (w), 1715 (m), 1678 (s), 1676 (s), 1591 (m), 1579 (s), 1570 (s), 1512 (s), 1447 (m), 1445 (m), 1416 (w), 1352 (w),

1338 (w), 1276 (s), 1249 (m), 1230 (m), 1205 (w), 1176 (w), 1162 (m), 1148 (s), 1090 (w), 1047 (w), 1023 (m), 1002 (w), 955 (w), 900 (w), 803 (m), 775 (w), 744 (m), 680 (w), 610 (w), 575 (w), 545 (w), 532 (w), 487 (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 247 (4.379), 265 (4.298), 346 (3.942), 418 (4.493).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.97 und 4.07 (2 s, 6 H, OCH₃), 6.93 (d, ³J = 8.4 Hz, ABX-System, A-Teil), 7.70 (dd, ³J = 8.4 Hz, ⁴J = 2.1 Hz, ABX-System, B-Teil), 8.80 (d, ⁴J = 2.1 Hz, ABX-System, X-Teil), 7.75-7.79 und 7.94-7.96 (2 m, 2 x 2 H, ABCD-System, o-subst. arom. H), 7.78 (s, 1 H, C-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 190.64 und 189.67 (2 s, C-1,3), 126.44 (s, C-2), 139.89 und 142.37 (2 s, C-3A,7A), 122.98 und 123.02 (2 d, C-4,7), 134.85 und 135.01 (2 d, C-5,6), 147.32 (d, C-8), 126.92 (s, C-9), 115.57 (d, C-10), 148.82 (s, C-11), 153.94 (s, C-12), 110.64 (d, C-13), 131.35 (d, C-14), 56.07 und 56.10 (2 q, C-15,16, OCH₃).

1,3-Bis(dicyanmethylen)-2-[(4'-methoxyphenyl)methylen]indan (104):

1.21 g (5 mmol) 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan (**13**) wurden zusammen mit 0.72 ml (6 mmol) 4-Methoxybenzaldehyd (**95**) in 50 ml Acetanhydrid 4 h bei 50 °C gerührt. Aus der entstandenen roten Lösung wurde das Acetanhydrid i. Vak. abdestilliert und der ölige Rückstand aus 100 ml Eisessig umkristallisiert. Die ausgefallenen roten Nadeln wurden abgesaugt, mit kaltem Eisessig und 3 mal mit 40 ml Diethylether gewaschen. Das Produkt wird in der Wärme durch Ethanol und Wasser sofort zersetzt.

Ausb. 1.19 g (66%), rote Kristallnadeln, Schmp. 207-210 °C.

C ₂₃ H ₁₂ ON ₄	Ber.	C 76.66	H 3.36	N 15.55
(360.4)	Gef.	C 76.36	H 3.50	N 15.26

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2850 (w), 2225 (m), 1599 (s), 1553 (s), 1510 (s), 1457 (w), 1430 (m), 1385 (w), 1340 (w), 1310 (m), 1270 (m), 1223 (m), 1175 (s), 1122 (w), 1108 (w), 1024 (m), 904 (w), 833 (w), 779 (w), 719 (w), 541 (w), 530 (w), 484 (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 272 (4.333), 333 (4.417), 390 (sh, 4.089), 460 (4.204).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.91 (s, 3 H, OCH₃), 7.02-7.04 und 7.52-7.54 (2 m, 4 H, AA'XX'-System, p-subst. arom. H), 7.82-7.85 und 8.54-8.57 und 8.62-8.68 (3 m, 4 H, ABCD-System, o-subst. arom. H), 8.62 (s, 1 H, C-H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 160.69 und 161.56 (2 s, C-1,3), 112.20 (s, C-2), 136.68 und 138.14 (2 s, C-3A,7A), 125.50 und 126.22 (2 d, C-4,7), 134.86 und 135.07 (2 d, C-5,6), 72.13 und 77.23 (2 s, C-8,11), 113.02 und 113.23 (2 s, C-9,10,12,13, CN), 144.78 (s, C-14), 129.48 (s, C-15), 133.22 (d, C-16,20), 115.51 (d, C-17,19), 163.52 (s, C-18), 55.69 (q, C-21, OCH₃).

1,3-Bis(dicyanmethylen)-2-[(3',4'-dimethoxyphenyl)methylen]indan (105):



(390.4)

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 288 (4.305), 299 (4.357), 338 (4.332), 485 (4.046).
 $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.92 und 3.98 (2 s, 6 H, OCH_3), 6.98 (d, 1 H, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, ABX-System, A-Teil), 6.99 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2.0$ Hz, ABX-System, X-Teil), 7.22 (dd, 1 H, $^3\text{J} = 8.4$ Hz, $^4\text{J} = 2.0$ Hz, ABX-System, B-Teil), 7.82-7.88 und 8.56-8.58 und 8.66-8.69 (3 m, 4 H, ABCD-System, o-subst. arom. H), 8.60 (s, 1 H, C-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 160.58 und 161.47 (2 s, C-1,3), 112.12 (s, C-2), 136.71 und 138.11 (2 s, C-3A,7A), 126.25 und 126.41 (2 d, C-4,7), 134.91 und 135.11 (2 d, C-5,6), 72.13 und 77.30 (s, C-8,11), 112.96, 113.06, 113.21 (3 s, C-9,10,12,13, $\underline{\text{CN}}$), 145.00 (s, C-14), 129.65 (s, C-15), 113.00 (d, C-16), 150.08 (s, C-17), 153.51 (s, C-18), 111.81 (d, C-19), 125.44 (d, C-20), 56.23 und 56.30 (2 q, C-21,22, OCH_3).

1,3-Bis(dicyanmethylen)indan-2-[1'-[3',4'-dimethoxyphenyl]methylacetat (106):

1.21 g (5 mmol) 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan (**13**) wurden zusammen mit 1.0 g (6 mmol) 3,4-Dimethoxybenzaldehyd (**96**) in 50 ml Acetanhydrid für 30 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und aus 100 ml Eisessig umkristallisiert. Das gelbe Produkt wurde abgesaugt und mit Eisessig und Diethylether nachgewaschen. **106** ist sehr empfindlich gegenüber Lösungsmitteln wie Ethanol oder Wasser. Schon bei Berührung mit Laborluft läuft es allmählich oberflächlich blau an.

Ausb. 1.25 g (64.5%), gelbes Kristallpulver, Schmp. 198 °C unter Essigsäureabspaltung und Bildung orangeroter Kristallnadeln von **105**.

$\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4$	Ber.	C 69.33	H 4.03	N 12.44
(450.5)	Gef.	C 69.40	H 4.07	N 12.22

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3010 (w), 2965 (w), 2939 (w), 2840 (w), 2231 (m), 1757 (s), 1604 (s), 1579 (s), 1519 (s), 1465 (m), 1421 (w), 1374 (m), 1322 (w), 1264 (s), 1222 (s), 1168 (m), 1143 (m), 1027 (s), 809 (w), 766 (m), 640 (w), 566 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 288 (4.313), 299 (4.401), 338 (4.309).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.80 und 3.83 (2 s, 6 H, OCH_3), 4.82 (d, 1 H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, H-2), 6.21 (d, 1 H, $^3\text{J} = 5.0$ Hz, H-14), 6.63 (dd, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, $^4\text{J} = 1.8$ Hz, ABX-System, B-Teil), 6.67 (d, $^4\text{J} = 1.8$ Hz, ABX-System, X-Teil), 6.69 (d, $^3\text{J} = 8.1$ Hz, ABX-System, A-Teil), 7.72-7.78 und 8.34-8.39 (2 m, 4 H, ABCD-System, erscheint als AA'BB'-System, o-subst. arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 165.59 und 165.86 (2 s, C-1,3), 59.65 (d, C-2), 139.71 und 140.06 (2 s, C-3A,7A), 126.08 und 126.24 (2 d, C-4,7), 135.65 und 135.66 (2 d, C-5,6), 80.24 und 80.63 (2 s, C-8,11), 111.20, 111.50, 111.64, 112.01 (4 s, C-9,10,12,13, $\underline{\text{CN}}$), 76.00 (d, C-14), 126.21 (s, C-15), 111.12 (d, C-16), 149.45 (s, C-17), 150.31 (s, C-18), 109.64 (d, C-19), 119.53 (d, C-20), 56.02 und 56.07 (2 q, C-21,22, OCH_3), 168.83 (s, C-23), 20.81 (q, C-24, $\underline{\text{CH}_3}$).

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-(9'-xanthyliden)-1,3-dion (110A):

Zu einer Suspension von 1.80 g (4 mmol) 9-Chlorxanthylum-hexachlorophosphat (**109A**)^[176] in 10 ml wasserfreiem Acetonitril fügte man 0.50 g (4 mmol) **75** und ließ innerhalb 15 min eine Lösung von 0.17 ml (1 mmol) N-Ethyldiisopropylamin in 10 ml wasserfreiem Acetonitril zutropfen. Die gelbe Suspension färbte sich dabei rot. Nach 1 h bei Raumtemp. filtrierte man von unumgesetzten Xanthylum Salz ab und destillierte das Lösungsmittel des Filtrats i. Vak. ab. Man reinigte den Rückstand durch präparative Säulenchromatographie (Eluens CHCl₃) und erhielt ein gelbes Pulver, welches durch mitgelaufenes Xanthon (nahezu identischer Rf-Wert) noch verunreinigt war. Durch Sublimation im Wasserstahlvakuum bei 125-130 °C ließ sich das Xanthon entfernen. Den Sublimationsrückstand (230 mg) löste man in Ether auf und erhielt gelbliche Kristalle durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels.

Ausb. 210 mg (18.1%), hellgelbe Kristallplättchen, Schmp. 213-214 °C.

C ₁₉ H ₁₄ O ₃	Ber.	C 78.61	H 4.86
(290.32)	Gef.	C 78.89	H 4.70

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3080 (w), 2915 (w), 1714 (w), 1670 (s), 1600 (m), 1585 (m), 1538 (s), 1428 (w), 1448 (m), 1382 (w), 1331 (m), 1315 (w), 1257 (m), 1215 (m), 1156 (m), 1123 (w), 1102 (w), 1047 (m), 767 (m), 731 (w), 641 (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{\max} [nm] (lg ϵ) = 310 (4.034), 388 (4.079).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.01 (s, 6 H, CH₃), 7.24-7.28 und 7.48-7.54 (2 m, 4 H, ABCD-System, B und C-Teil), 7.35-7.38 und 8.31-8.33 (2 m, 4 H, ABCD-System, D und A-Teil).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 192.81 (s, C-1,3), 117.98 (s, C-2), 151.29 (s, C-4,5), 9.30 (q, C-6,7), 143.91 (s, C-8), 120.75 (s, C-9,15), 132.24 (d, C-10,16), 121.88 (d, C-11,17), 131.41 (d, C-12,18), 116.30 (d, C-13,19), 153.55 (s, C-14,20).

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-(9'-thioxanthyliden)-1,3-dion (110B):

Zu einer Suspension von 0.95 g (2 mmol) 9-Chlorthioxanthylium-hexachlorophosphat (**109B**)^[176] in 20 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0.25 g (2 mmol) 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) zugefügt und unter Rühren eine Lösung von 0.17 ml (1 mmol) N-Ethyldiisopropylamin zugetropft. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. fügte man nochmals wenig Hünig-Base hinzu. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. vollständig abdestilliert und der Rückstand in wenig Chloroform aufgenommen. Durch präparative Säulenchromatographie (Kieselgel, Eluens CHCl₃) erhielt man das als gelbe Front voranlaufende Produkt in mit Thioxanthon verunreinigter Form. Das Thioxanthon läßt sich entweder durch nochmaliges Trennen in einer möglichst langen Säule (Petrolether-Ether 2:3 als Laufmittel) oder leichter durch Sublimation bei 175 °C im Wasserstrahlvakuum abtrennen. 450 mg des Kristallgemisches ergaben 300 mg Thioxanthon als Sublimat und 150 mg Produkt als Sublimationsrück-

stand. Der Sublimationsrückstand wurde in ca. 150 ml Ether gelöst; durch langsames Verdunsten des Lösungsmittels erhielt man Kristalle des Produkts.

Ausb. 150 mg (24.5%), ockergelbe Kristalle, Schmp. 237-238 °C.

$C_{19}H_{14}O_2S$	Ber.	C 74.49	H 4.61	S 10.46
(306.4)	Gef.	C 74.24	H 4.56	S 10.65

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 3050 (w), 2975 (w), 2910 (w), 1721 (m), 1676 (s), 1647 (m), 1582 (s), 1561 (m), 1456 (m), 1436 (m), 1384 (m), 1309 (m), 1287 (m), 1275 (m), 1248 (m), 1181 (m), 1165 (w), 1084 (m), 1046 (m), 790 (w), 760 (s), 750 (m), 690 (w), 640 (m), 605 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 269 (4.254), 315 (3.952), 408 (3.748).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.99 (s, 6 H, CH_3), 7.32-7.36 (m, 4 H, ABCD-System, B und C-Teil, Thioxanthen-H-12,13,18,19), 7.57-7.59 (m, 2 H, ABCD-System, D-Teil, Thioxanthen-H-14,20), 7.85-7.87 (m, 2 H, ABCD-System, A-Teil, Thioxanthen-H-11,17).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 192.06 (s, C-1,3, C=O), 119.55 (s, C-2), 153.01 (s, C-4,5), 9.27 (q, C-6,7, CH_3), 148.17 (s, C-8), 130.90 (s, C-9,15), 131.01 (d, C-10,16), 126.36 (d, C-11,17), 129.31 (d, C-12,18), 124.50 (d, C-13,19), 134.35 (s, C-14,20).

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthyliden)]-1,3-dion (114):

Zu einer Suspension von 1.28 g (5 mmol) 3,6-Dimethoxyxanthon (**112**)^[164] in 25 ml wasserfreiem Acetonitril wurden 0.52 ml (6 mmol) Oxalylchlorid zugefügt und etwa 1 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen fiel ein gelber Niederschlag von 9,9-Dichlor-3,6-dimethoxyxanthenyliumchlorid aus. Zu der erkalteten Suspension fügte man 0.63 g (5 mmol) 4,5-Dimethylcyclopent-4-en-1,3-dion (**75**) und ließ innerhalb 15 min eine Lösung von 1.0 ml (6 mmol) N-Ethyl-diisopropylamin in 10 ml wasserfreiem Acetonitril zutropfen. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. fügte man nochmals ein wenig Hünig-Base hinzu und ließ 1 h rühren. Das Lösungsmittel der tiefroten Lösung wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand nach Aufnahme in wenig Chloroform an einer Kieselgelsäule chromatographiert ($CHCl_3$ als Eluens). Die als Front laufende rote Fraktion wurde aufgefangen und aus ca. 100 ml Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 450 mg (24.8%), rote Kristallnadeln mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 210-211 °C

$C_{22}H_{18}O_5$	Ber.	C 72.92	H 5.01
(362.4)	Gef.	C 73.16	H 5.14

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2850 (w), 2825 (w), 2845 (w), 1666 (m), 1638 (s), 1626 (s), 1608 (s), 1585 (m), 1501 (m), 1474 (s), 1464 (s), 1435 (s), 1380 (w), 1295 (m), 1270 (m), 1249 (s), 1216 (m), 1180 (m), 1121 (w), 1043 (m), 829 (w), 770 (w), 751 (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 263 (sh, 4.02), 365 (4.318), 390 (sh, 4.03), 493 (3.927).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 2.03 (s, 6 H, CH₃), 3.90 (s, 6 H, O-CH₃), 6.81 (d, 2 H, ⁴J = 2.6 Hz, ABX-System, X-Teil), 6.85 (dd, 2 H, ³J = 9.3 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, ABX-System, B-Teil), 8.32 (d, 2 H, ³J = 9.3 Hz, ABX-System, A-Teil).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 194.10 (s, C1,3), 113.40 (s, C-2), 147.83 (s, C-4,5), 9.21 (q, C-6,7), 148.26 (s, C-8), 114.56 (s, C-9,15), 134.08 (d, C-10,16), 111.65 (d, C-11,17), 164.17 (s, C-12,18), 99.69 (d, C-13,19), 155.37 (s, C-14,20), 55.79 (q, C-21,22, OCH₃).

Indan-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthyliden)]-1,3-dion (115):

Analog der Versuchsbeschreibung von **114** wurde zu der warmen Lösung von 5 mmol des chlorierten Ketons 0.73 g (5 mmol) 1,3-Indandion hinzugefügt. Nach Zugabe von 2 Äquivalenten (1.7 ml, 10 mmol) Hünig-Base konnte man ein erneutes Aufkochen der Lösung beobachten. Bereits in der Wärme bildete sich ein voluminöser roter Niederschlag, der nach Abkühlen der Lösung abgesaugt und aus ca. 250 ml Acetonitril umkristallisiert wurde.

Ausb. 750 mg (39.0%), rotbraune Kristallnadeln mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. 267-268 °C; aus der roten Schmelze scheiden sich dünne, beige bis grünbraune Rauten aus.

C ₂₄ H ₁₆ O ₅	Ber.	C 74.99	H 4.20
(384.4)	Gef.	C 74.90	H 4.26

IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 2840 (w), 1628 (s), 1604 (s), 1470 (m), 1434 (s), 1417 (s), 1352 (m), 1337 (m), 1293 (m), 1271 (m), 1251 (s), 1217 (m), 1189 (w), 1155 (w), 1138 (w), 1123 (m), 1029 (m), 1002 (m), 923 (w), 830 (w), 790 (m), 765 (w), 729 (w).

UV/Vis (CHCl₃): λ_{max} [nm] (lg ϵ) = 249 (4.562), 267 (4.321), 385 (sh, 4.10), 399 (4.397), 543 (4.276).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 3.94 (s, 6 H, O-CH₃), 6.90 (d, 2 H, ⁴J = 2.6 Hz, ABX-System, X-Teil), 6.96 (dd, 2 H, ³J = 9.3 Hz, ⁴J = 2.6 Hz, ABX-System, B-Teil), 8.35 (d, 2 H, ³J = 9.3 Hz, ABX-System, A-Teil), 7.61-7.63 und 7.80-7.82 (2 m, 4 H, AA'BB'-System. o-subst. aromat. H).

¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 189.94 (s, C-1,3), 114.78 (s, C-2), 139.96 (s, C-3A,7A), 121.32 (d, C-4,7), 135.16 (d, C-5,6), 157.97 (s, C-8), 115.33 (s, C-9,15), 132.80 (d, C-10,16), 114.37 (d, C-11,17), 166.48 (s, C-12,18), 99.27 (d, C-13,19), 156.53 (s, C-14,20), 56.14 (q, C-21,22, OCH₃).

Indan-2-[9'-(3'-dimethylamino-6'-methoxyxanthyliden)]-1,3-dion (119):

Zu einer siedenden Lösung von 5 mmol Indan-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthyliden)]-1,3-dion (**115**) fügte man unter ständiger DC-Kontrolle soviel ml einer 32proz. Lösung von Dimethylamin in wasserfreiem Ethanol hinzu, bis der Fleck des Eduktes nicht

mehr zu erkennen war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (Eluens CHCl_3) chromatographiert. Die rotviolette Fraktion wurde aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 1.05 g (53%), rote Kristallplättchen mit grünem Oberfächenglanz, Schmp. 304-305 °C.

$\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}$ (397.43)	Ber. C 75.55 Gef. C 75.31	H 4.82 H 4.80	N 3.52 N 3.52
--	------------------------------	------------------	------------------

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2940 (w), 1624 (s), 1601 (s), 1579 (s), 1483 (m), 1472 (m), 1436 (s), 1415 (s), 1391 (m), 1356 (s), 1333 (s), 1282 (m), 1261 (m), 1245 (m), 1210 (m), 1138 (m), 1123 (m), 1030 (w), 1003 (w), 925 (w), 820 (w), 791 (m), 760 (w), 735 (w), 660 (w).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 252 (4.552), 365 (3.911), 460 (sh, 4.080), 460 (4.596), 558 (4.504).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 3.22 (s, 6 H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.95 (s, 3 H, OCH_3), 6.57 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2.7$ Hz, ABX-System, X-Teil, Dimethylaminosubstituentenseite), 6.90 (d, 1 H, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, ABX-System, X-Teil, Methoxysubstituentenseite), 6.83 (dd, 1 H, $^3\text{J} = 9.5$ Hz, $^4\text{J} = 2.7$ Hz, ABX-System, B-Teil, Dimethylaminosubstituentenseite), 6.95 (dd, 1 H, $^3\text{J} = 9.3$ Hz, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, ABX-System, B-Teil, Methoxysubstituentenseite), 8.14 (d, 1 H, $^3\text{J} = 9.5$ Hz, ABX-System, A-Teil, Dimethylaminosubstituentenseite), 8.30 (d, 1 H, $^3\text{J} = 9.3$ Hz, ABX-System, A-Teil, Methoxysubstituentenseite), 7.55-7.57 und 7.73-7.75 (2 m, 2 x 2 H, ABCD-System erscheint als AA'BB'-System. o-subst. aromat. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): δ = 190.09 (s, C-1,3), 110.71 (s, C-2), 139.96 (s, C-3A,7A), 120.61 (d, C-4,7), 132.01 (d, C-5,6), 157.39 (s, C-8), 115.47 (s, C-9), 134.80 (d, C-10), 113.63 (d, C-11), 165.70 (s, C-12), 99.41 (d, C-13), 156.51 (s, C-14), 113.10 (s, C-15), 135.56 (d, C-16), 111.36 (d, C-17), 157.50 (s, C-18), 95.51 (d, C-20), 56.02 (q, C-21, OCH_3), 40.36 (q, C-22,23, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

Kristallstrukturanalyse von 119:

Ein geeigneter Einkristall wurde durch Umkristallisation aus Acetonitril erhalten.

Kristalldaten:	
Formel	$C_{25}H_{19}N_1O_4 \times CH_3CN$
Molekulargewicht	438.49
Farbe, Habitus	rote Plättchen
Kristallgröße [mm]	4/30 × 8/30 × 16/30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ Nr. 14
a [pm]	995.4 (2)
b [pm]	2479.4 (6)
c [pm]	908.1 (2)
$\alpha = \gamma$ [°]	90
β [°]	100.00 (2)
V [nm ³]	2.2072
Z	4
δ_{calc} [gcm ⁻³]	1.319
F (000)	920.00
Strahlung [λ , nm]	Mo K_α
μ [cm ⁻¹]	0.834
Datensammlung und Auswertung:	
Lp, CHORT	0.9939 STDMIN, 1.0395 STDMAX
ω -Scan, 2Θ -Bereich [°]	
Scanbreite [°]	+ 1.10 + 0.35 tan Θ
max. Meßzeit [s]	120
gesammelte Daten	$\pm h, +k, +l$
Gesamtanzahl Reflexe	2998
unabhängige Reflexe	2793
beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$	2019
Anzahl Parameter	298
R	0.0405
R_w	0.0582
GOF	2.22
Restelektronendichte (e pm ⁻³ × 10 ⁶)	+ 0.165 bis - 0.261
<p>Meßtemperatur 296 ± 1 K, ENRAF-CAD-4-Diffraktometer, Lösung mit dem SIR-Programm, Verfeinerung nach Molen, Rechner: MICRO-VAX 3100. In der Elementarzelle befindet sich zudem noch ein Molekül Acetonitril. Die hohe Restelektronendichte kann dem kräftig fehlgeordnetem Acetonitril zugeordnet werden.</p>	

Indan-2-[9'-(3',6'-bis(dimethylamino)xanthylden)]-1,3-dion (120):

In eine Lösung von 5 mmol Indan-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthylden)]-1,3-dion (**115**), breitet nach der Versuchsbeschreibung für **115**, leitete man Dimethylamin im Überschuß ein. Die Lösung absorbierte das Amin und nach 3 h Erhitzen zum Sieden unter Rückfluß (DC-Kontrolle auf Eddukt und Monosubstitutionsprodukt) wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert und der Rückstand an einer Kieselgelsäule (Eluens Essigester) chromatographiert. Die rosarote Fraktion wurde aus ca. 300 ml Acetonitril umkristallisiert. Kristalle bildeten sich innerhalb 4 d bei 4 °C.

Ausb. 610 mg (29.7%), rote Kristallplättchen mit grün-goldenem Oberflächenglanz, Schmp. > 350 °C (ab 335 °C Zersetzung beobachtbar).

$C_{26}H_{22}O_3N_2$	Ber.	C 76.08	H 5.40	N 6.82
(410.5)	Gef.	C 75.81	H 5.59	N 6.87

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2920 (w), 2860 (w), 1621 (m), 1594 (s), 1480 (m), 1415 (s), 1393 (m), 1362 (s), 1339 (s), 1279 (m), 1231 (w), 1202 (m), 1137 (m), 1065 (w), 1000 (w), 932 (w), 815 (w), 792 (w), 753 (w), 728 (w), 661 (w), 622 (w), 558 (w), 525 (w), 512 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($lg \epsilon$) = 248 (4.766), 278 (4.331), 387 (3.912), 400 (sh, 3.800), 507 (4.864), 528 (sh, 4.200).

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ = 3.25 (s, 12 H, $N(CH_3)_2$), 6.54 (d, 2 H, $^4J = 2.7$ Hz, ABX-System, X-Teil), 6.79 (dd, 2 H, $^3J = 9.5$ Hz, $^4J = 2.7$ Hz, ABX-System, B-Teil), 8.10 (d, 2 H, $^3J = 9.5$ Hz, ABX-System, A-Teil), 7.51-7.53 und 7.68-7.71 (2 m, 2 x 2 H, AA'BB'-System. o-subst. aromat. H).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 190.14 (s, C-1,3), 112.53 (s, C-2), 139.85 (s, C-3A,7A), 120.30 (d, C-4,7), 131.59 (d, C-5,6), 154.82 (s, C-8), 113.58 (s, C-9,15), 135.22 (d, C-10,16), 111.09 (d, C-11,17), 157.38 (s, C-12,18), 95.42 (d, C-13,19), 156.00 (C-14,20), 40.31 (q, C-21,22,23,24, $N(CH_3)_2$).

1,3-Bis(dicyanmethylen)indan-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthylden)] (116) ^[40]:

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($lg \epsilon$) = 252 (4.755), 308 (4.139), 372 (4.380), 393 (sh, 4.326), 448 (4.840), 553 (4.404), 586 (sh, 4.306), 772 (3.596).

^{13}C -NMR-Spektrums (100.6 MHz, $CDCl_3$, korrigierte Zuordnung der Signale): δ = 157.32 (s, C-1,3), 103.52 (s, C-2), 137.65 (s, C-3A,7A), 123.68 (d, C-4,7), 132.65 (d, C-5,6), 55.77 (s, C-8,11), 116.60 und 117.22 (2 s, C-9,10,12,13, CN), 163.37 (s, C-14), 121.06 (s, C-15,21), 131.34 (d, C-16,22), 120.49 (s, C-17,23), 170.75 (s, C-18,24), 100.31 (d, C-19,25), 158.49 (s, C-20,26), 57.24 (q, C-27,28, OCH_3).

1,3-Bis(dicyanmethylen)indan-2-[9'-(3'-dimethylamino-6'-methoxyxanthylden)] (121):

Zu einer siedenden Lösung von 1.2 g (2.5 mmol) 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthyliden)] (**116**)^[39] in 25 ml Acetonitril fügte man unter ständiger DC-Kontrolle soviel ml einer 32proz. Lösung von Dimethylamin in wasserfreiem Ethanol hinzu, bis der Fleck des Eduktes nicht mehr zu erkennen war. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand zweimal aus Acetonitril umkristallisiert.

Ausb. 390 mg (32%), Kristalle mit grünem Oberflächenglanz, Schmp. > 350 °C.

$C_{31}H_{19}O_2N_5$ (493.5)	Ber. C 75.45 Gef. C 75.41	H 3.88 H 4.05	N 14.19 N 14.00
---------------------------------	------------------------------	------------------	--------------------

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2196 (s), 1643 (m), 1598 (s), 1557 (w), 1518 (m), 1498 (m), 1470 (s), 1450 (s), 1403 (m), 1373 (w), 1349 (m), 1316 (w), 1284 (m), 1263 (m), 1201 (m), 1137 (m), 1120 (m), 1096 (m), 1025 (w), 945 (w), 923 (w), 828 (w), 770 (w), 717 (m), 525 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 244 (4.751), 280 (4.288), 335 (4.327), 372 (4.350), 496 (4.637), 526 (4.818), 560 (4.423), 601 (4.283), 715 (3.553).

^{13}C -NMR (100.6 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.49 (s, C-1,3), 103.41 (s, C-2), 137.65 (s, C-3A,7A), 123.28 (d, C-4,7), 130.79 (d, C-5,6), 54.21 (s, C-8,11), 116.37 und 117.22 (s, C-9,10,12,13, \underline{CN}), 156.86 (s, C-14), 120.61 (s, C-15), 131.36 (d, C-16), 117.59 (d, C-17), 167.95 (s, C-18), 100.65 (d, C-19), 156.53 (s, C-20), 119.00 (s, C-21), 133.00 (d, C-22), 117.28 (d, C-23), 158.18 (s, C-24), 97.45 (d, C-25), 156.33 (s, C-26), 56.52 (q, C-27, OCH_3), 40.75 (q, C-28,29, $N(CH_3)_2$).

1,3-Bis(dicyanmethylen)indan-2-[9'-(3',6'-bis(dimethylamino)xanthyliden)] (**122**):

In eine Suspension 1.2 g (2.5 mmol) 1,3-Bis(dicyanmethylen)indan-2-[9'-(3',6'-dimethoxyxanthyliden)] (**116**)^[39] in 25 ml Acetonitril leitete man Dimethylamin bis zur Sättigung ein und erhitze anschließend 2 h unter Rückfluß zum Sieden. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylamin wurden i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Die ausgefallenen Kristalle kristallisieren mit Acetonitril als Einschlußverbindung, die Trocknung im Hochvakuum für die Analysen mußte daher sorgfältig erfolgen; dabei zerfielen die Kristalle zu einem feinen grünen Pulver.

Ausb. 695 mg (55%), grünes Kristallpulver, Schmp. > 350 °C.

$C_{32}H_{22}ON_6$ (506.6)	Ber. C 75.87 Gef. C 75.73	H 4.38 H 4.50	N 16.59 N 16.34
-------------------------------	------------------------------	------------------	--------------------

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2195 (s), 1647 (m), 1592 (s), 1534 (m), 1514 (m), 1492 (m), 1468 (s), 1450 (s), 1420 (m), 1403 (m), 1363 (m), 1345 (s), 1316 (m), 1260 (m), 1183 (s), 1135 (m), 1095 (m), 927 (m), 825 (m), 770 (w), 715 (m), 700 (w), 515 (w).

UV/Vis ($CHCl_3$): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 252 (4.987), 283 (4.463), 301 (4.495), 358 (4.651), 385 (sh, 4.180), 561 (5.360), 610 (4.535).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.30$ (s, 12 H, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$), 6.75 (d, 2 H, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, ABX-System, X-Teil), 6.95 (dd, 2 H, $^3\text{J} = 9.3$ Hz, $^4\text{J} = 2.4$ Hz, ABX-System, B-Teil), 7.63 (d, 2 H, $^3\text{J} = 9.3$ Hz, ABX-System, A-Teil), 7.45-7.47 und 8.39-8.41 (2 m, 2 x 2 H, AA'BB'-System, o-subst. arom. H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 156.24$ (s, C-1,3), 103.94 (s, C-2), 137.73 (s, C-3A,7A), 123.12 (d, C-4,7), 130.57 (d, C-5,6), 53.75 (s, C-8,11), 117.57 und 118.30 (2 s, C-9,10,12,13, $\underline{\text{CN}}$), 155.21 (s, C-14), 116.77 (s, C-15,21), 131.85 (d, C-16,22), 114.10 (s, C-17,23), 157.32 (s, C-18,24), 97.11 (d, C-19,25), 157.17 (s, C-20,26), 40.79 (q, C-27,28,29,30, $\text{N}(\underline{\text{CH}}_3)_2$).

4,5-Dimethylcyclopent-4-en-2-[4',5'-bis(methylthio)-1',3'-dithiol-2'-yliden]-1,3-dion (138):

310 mg (2.5 mmol) **75** und 2.5 mmol **137** wurden in 40 ml Eissessig gelöst und wenige Tropfen Piperidin hinzugefügt. Nach 52 h bei Raumtemp. wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert.

Ausb. 290 mg (36.6%), dunkelgelbe Kristallnadeln, Schmp. 181.5-182 °C.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{S}_4$	Ber.	C 45.54	H 3.82	S 40.52
(316.5)	Gef.	C	H	S

IR (KBr): ν [cm^{-1}] = 2995 (w), 2919 (w), 1695 (w), 1649 (s), 1535 (s), 1474 (s), 1430 (m), 1380 (w), 1311 (w), 1238 (m), 1205 (w), 1184 (w), 1100 (w), 982 (w), 762 (m), 727 (m), 688 (w), 519 (w), 486 (m).

UV/Vis (CHCl_3): λ_{max} [nm] ($\lg \epsilon$) = 244 (4.231), 275 (3.942), 331 (3.541), 395 (4.279).

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.98$ (s, 6 H, $\underline{\text{CH}}_3$), 2.52 (s, 6 H, SCH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.75$ (q, $\underline{\text{CH}}_3$, C-6,7), 19.16 (q, SCH_3), 110.75 (s, C-2), 130.34 (s, olef. C-9,10), 148.86 (s, olef. C-4,5), 158.52 (s, C-8), 191.48 (s, C-1,3).