193. Gustav Wanag und Udo Walbe: Über die Einwirkung von Aminen auf Indandion-Derivate.

[Aus d. Synthet. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.] (Eingegangen am 23. März 1936.)

In substituierten Indandionen-(1.3) vom Typus I (R = Alkyl oder Aryl) ist bekanntlich der am β -ständigen Kohlenstoffatom haftende Wasserstoff beweglich und leicht durch Halogen ersetzbar. W. Wislicenus und A. Kötzle¹) stellten das Brom-methyl-indandion, A. Hantzsch und F. Gajevski²) das Chlor- bzw. Jod-methyl-indandion, F. Nathanson³) das Chlor- und das Brom-phenyl-indandion dar.

Es entsteht die Frage, unter welchen Umständen und in welchem Maße sich dieses Halogen mit Aminen in Reaktion bringen läßt. Es müßten dabei Verbindungen vom Typus II ($R=CH_3,\,C_6H_5,\,R'=C_6H_5,\,C_6H_4,CH_3...$) entstehen, die ihrer Struktur nach zu einer Reihe interessanter Umsetzungen fähig sein sollten.

Beim Durchsehen der Literatur fand sich eine derartige Verbindung in dem von Nathanson ganz kurz erwähnten, aus Chlor-phenyl-indandion und Anilin hergestellten Anilino-phenyl-indandion³) bereits vor. Was die Struktur dieser Verbindung anbetrifft, so wäre es das Nächstliegende, ihr — wie es der Autor tut — die Formel II ($R = R' = C_6H_5$) zuzusprechen, doch gerät man dabei in Widerspruch zur Auffassung von Zortmann⁴). Dieser verficht die Ansicht — ohne allerdings die erwähnte Anilin-Verbindung zu kennen oder zu erwähnen —, daß nur bei farblosen Indandion-Derivaten eine Struktur II in Frage käme, bei farbigen aber eine Substitution an der Carbonylgruppe vorläge. Nun ist nicht nur das Anilino-phenyl-indandion leuchtend gelb, sondern auch sämtliche andere, auf analoge Weise gewonnenen Indandionamine zeichnen sich — wie wir sehen werden — durch eine mehr oder weniger intensive Farbe aus. Mithin ist die Konstitution der genannten Verbindungen strittig. Eine Klärung wurde im folgenden versucht.

Zunächst wurde eine Reihe von Verbindungen hergestellt, in denen die Aminogruppe zweifellos am α-ständigen Kohlenstoffatom haftet, analog dem Indiandion-anil von W. Wislicenus und H. Pfannenstiel⁵). Von Beobachtungen C. Liebermanns⁶) ausgehend, kondensierten die genannten

¹) A. **252**, 81 [1889]. ²) A. **392**, 302 [1912]. ³) B. **26**, 2576 [1893].

⁴⁾ Beziehungen zwischen Körperfarbe und Konstitution von Diketohydrinden-Derivaten, Dissertat., Leipzig 1908.

⁵) B. **50**, 183 [1917].
⁶) B. **30**, 3137 [1897].

Autoren Indandion mit Anilin und gelangten dabei zu einer Verbindung, die sich als identisch mit dem von Schloßberg⁷) auf anderem Wege gewonnenen Anilido-indandion erwies. Sie sprachen dieser Verbindung die Formel IV bzw. die Enol-Form V zu, hielten aber auch eine Formel VI für diskutabel.

Unter Modifizierung der Wislicenus-Pfannenstielschen Methode wurden Phenyl- und Methyl-indandion mit einer Reihe primärer Amine kondensiert. Es entstanden prächtig dunkelrot gefärbte, sehr gut krystallisierende Verbindungen, die zum Teil einen schönen Metallglanz zeigten. Mit wäßriger Lauge geben sie tiefrote Lösungen, — was auf die Existenz der Enol-Form V hindeutet —, aus denen sie durch Ansäuern unverändert zurückgewonnen werden. Beim Kochen mit verd. Mineralsäuren zerfallen sie quantitativ in Phenyl- bzw. Methyl-indandion und das betreffende Amin.

Während also die Kondensation von Aminen mit Phenylbzw. Methylindandion zu 1-Imino-indanon-Derivaten führt, gelangen wir bei der Einwirkung von Aminen auf Halogen-indandion-Derivate zu Verbindungen anderer Art. Diese Einwirkung verläuft bei den aromatischen Aminen sowohl in Eisessig als auch in Alkohol glatt und mit guten Ausbeuten. Man erhält auch hier sehr gut krystallisierende, schön farbige Verbindungen, doch ist deren Farbe viel heller und schwankt zwischen hellgelb bis braun. Als sekundäre Amine geben sie mit salpetriger Säure Nitrosoverbindungen, die bei den meisten Gliedern dieser Reihe krystalliner Natur sind. Einer sauren Verseifung gegenüber zeigen sie sich ungleich widerstandsfähiger als die Glieder der erstgenannten Reihe. Auch nach längerer Einwirkung von Säure lassen sich nur Spuren des abgespaltenen Amins feststellen.

Die Tatsache, daß auch ein sekundäres Amin, und zwar Methyl-anilin, eine den eben genannten völlig analoge, braungelb gefärbte Kondensationsverbindung gibt, ist eine weitere Stütze für die Annahme, daß wir es hier mit 2-Amino-indandion-Derivaten (II) zu tun haben.

Auch aliphatische Amine geben die gleichen Kondensationsprodukte, doch mußte zu ihrer Isolierung ein anderer Weg eingeschlagen werden. Wir kondensierten hier in ätherischer Lösung, wobei zunächst das Chlorhydrat bzw. Bromhydrat des angewandten Amins ausfiel. Nach dem Filtrieren und Eindampfen erhielten wir hellgelbe Öle, die bei den höheren Gliedern allmählich erstarrten. Die niedrigen Homologen werden leicht als Chlorhydrate isoliert.

Während die mit aliphatischen Aminen gewonnenen Reaktionsprodukte eine ungleich größere Löslichkeit in den üblichen organischen Solvenzien aufweisen, als die mit aromatischen Aminen erzielten Verbindungen, haben beide, wenn auch in verschiedenem Maße, eine interessante Reaktion gemeinsam, durch die sie sich grundlegend von den 1-Imino-indanon-Derivaten unterscheiden. Alkalische Lösungen geben beim Ansäuern nicht, wie dort, die Ausgangsprodukte zurück, sondern es fallen weiße Verbindungen von Säure-Charakter aus: der Fünferring ist aufgespalten, z. B.

⁷) B. **88**, 2427 [1900].

$$C_{6}H_{4} C \longrightarrow C_{6}H_{5}$$

$$C_{6}H_{4} C \longrightarrow C_{6}H_{5}$$

$$CO-CH$$

$$NH.C_{6}H_{5}$$

$$COOH$$

Über die entstehenden Stoffe wird in einer folgenden Arbeit berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

1-(Phenyl-imino)-2-phenyl-indanon-(3) (III, $R = R' = C_6H_5$).

4.4 g 2-Phenyl-indandion-(1.3) werden in Alkohol gelöst, ein Äquivalent Anilin (etwa 1.8 g) hinzugefügt und am Rückfluß-Kühler 3 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich ein leuchtend roter, mikro-krystalliner, aus Nädelchen bestehender Niederschlag aus (3.2 g), der in Eisessig, Chloroform, wäßrigem Alkali leicht, in Äther schwerer, in Wasser unlöslich ist. Schmp. (aus Chloroform) 212—213°.

5.217 mg Sbst.: 0.208 ccm N (21°, 749 mm). C₂₁H₁₈ON. Ber. N 4.71. Gef. N 4.56.

Spaltung: 1.3 g 1-(Phenyl-imino)-2-phenyl-indanon-(3) werden mit 70 ccm 2-n. Salzsäure gekocht. Nach etwa 1½ Stdn. ist die rote Farbe völlig verschwunden, und in der Flüssigkeit befindet sich ein farbloser, krystalliner Niederschlag (0.9 g, ber. 0.98 g), der mit konz. Schwefelsäure eine intensive Blaufärbung gibt und, mit Phenyl-indandion gemischt, keine Schmelzpunkts-Depression zeigt. Im Filtrat wird Anilin mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen.

1-
$$(p$$
-Tolyl-imino)-2-phenyl-indanon- (3)
'(III, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4$. CH_3).

4 g Phenyl-indandion werden in Alkohol gelöst und die alkohol. Lösung von 2 g p-Toluidin hinzugefügt. Beim Stehen beginnen sich bald blättchen-förmige, dunkelrote Krystalle abzuscheiden. Der nach 24 Stdn. filtrierte Niederschlag (5 g) ist in wäßrigem Alkali leicht, ziemlich schwer in Eisessig und Alkohol löslich, in Wasser dagegen unlöslich. Schmp. (aus Eisessig): 242°.

4.885 mg Sbst.: 0.196 ccm N (20°, 764 mm). C₂₂H₁₇ON. Ber. N 4.50. Gef. N 4.70.

Vorstehende Verbindung ist identisch mit dem "Phenyl-indandion-toluidid" von Liebermann⁶).

1-(
$$p$$
-Methoxyphenyl-imino)-2-phenyl-indanon-(3)
(III, $R = C_6H_5$, $R' = C_6H_4$.OCH₃).

2.4 g Phenyl-indandion werden in Alkohol gelöst und 1.3 g p-Anisidin hinzugefügt. Nach etwa 1½-stdg. Kochen am Rückfluß-Kühler fällt aus der noch kochenden Lösung ein aus metallisch glänzenden, dunkelroten Blättchen bestehender Niederschlag aus (1.4 g). Löslich in Alkohol, Eisessig, wäßriger Lauge, unlöslich in Wasser. Schmp. (aus Eisessig) 239—240°.

4.917 mg Sbst.: 0.196 ccm N (21°, 764 mm). C₂₂H₁₇O₂N. Ber. N 4.28. Gef. N 4.65.

1-(
$$\beta$$
-Naphthy1-imino)-2-pheny1-indanon-(3)
(III, $R = C_6H_5$, $R' = C_{10}H_7$).

2.2 g Phenyl-indandion werden in Alkohol gelöst und dazu die alkohol. Lösung von 1.4 g β -Naphthylamin gegeben. Im Verlaufe von 24 Stdn. hat sich ein roter, metallisch schimmernder Niederschlag gebildet (0.6 g), der in Eisessig und Alkohol ziemlich schwer, in Wasser überhaupt nicht löslich ist. Schmp. (aus Alkohol) 274—275° (Block).

5.317 mg Sbst.: 0.201 ccm N (21°, 749 mm). C₂₈H₁₇ON. Ber. N 4.03. Gef. N 4.33.

1-(Phenyl-imino)-2-methyl-indanon-(3)
(III,
$$R = CH_8$$
, $R' = C_8H_8$).

4.6 g 2-Methyl-indandion-(1.3)¹) werden in Alkohol gelöst und mit 2 g Anilin am Rückfluß-Kühler 2 Stdn. gekocht. Die schwarzbraun gewordene Flüssigkeit gibt beim Verdünnen mit Wasser einen dunkelroten Niederschlag. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man ein dunkelrotes, aus Nädelchen bestehendes Pulver, das in Chloroform und Alkohol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich ist. Schmp. 153°.

4.92 mg Sbst.: 0.265 ccm N (19
$$^{\rm o}$$
, 747 mm). $C_{16}H_{13}ON$. Ber. N 5.96. Gef. N 6.18.

Während der Ausführung vorliegender Untersuchungen erschien eine Arbeit von P. Pfeiffer und H. L. de Waal⁸), in der u. a. die Oxydation von Indanonen des Typus VIII zu Isochinolin-Derivaten (IX) erwähnt wird:

Da die eben beschriebenen Substanzen eine gewisse Ähnlichkeit mit denen der Form VIII aufweisen, unterzogen wir sie einer Oxydation, wobei jedoch in den meisten Fällen der Ausgangsstoff unverändert zurückgewonnen wurde. Nur aus der Lösung des 1-(Phenyl-imino)-2-methyl-indanons-(3) in Alkohol schied sich nach mehrstdg. Kochen mit Wasserstoffsuperoxyd und darauf folgendem wochenlangen Stehen ein geringer, farbloser, krystalliner Niederschlag aus. Dieser zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmp. von 205°, sein Stickstoff-Gehalt betrug 6.56%, mit konz. Schwefelsäure und Resorcin gab er eine intensive Fluorescenz; er erwies sich also als Pht halanil. (N ber. 6.23%.) Die Mischung zeigte keine Schmelzpunkts-Depression.

2-p-Toluidino-2-phenyl-indandion-(1.3) (II,
$$R = C_6H_5$$
, $R' = C_6H_4$. CH_3).

5 g 2-Brom-2-phenyl-indandion-(1.3) und 3.1 g (etwa 2 Äquiv.) p-Toluidin werden jedes für sich in Alkohol gelöst, zusammengegossen

⁸⁾ A. **520**, 187 [1935].

und kurz aufgekocht. Beim Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem dunklen Krystallbrei, der abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert wird (3.8 g). Braunrote Nadeln, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Wasser. Schnip. 1870.

```
5.109 mg Sbst.: 0.196 ccm N (19°, 749 mm).

C_{22}H_{17}O_{2}N. Ber. N 4.28. Gef. N 4.42.

2-p-Anisidino-2-phenyl-indandion-(1.3)

(II, R = C_{6}H_{5}, R' = C_{6}H_{4}.O.CH<sub>3</sub>).
```

8 g Brom-phenyl-indandion werden in Alkohol gelöst und eine heiße alkohol. Lösung von 5.7 g p-Anisidin hinzugefügt. Unter Selbsterwärmung wird die Flüssigkeit dunkelrot, und bald beginnen sich kleine Krystall-Rosetten auszuscheiden. Nach 24 Stdn. wird der Niederschlag, der aus feinen Nädelchen besteht, abgesaugt (7.2 g) und aus Eisessig umkrystallisiert, wobei man eine orangegelbe, verfilzte Substanz erhält. Schmp. 1650.

```
4.851 mg Sbst.: 0.184 ccm N (21°, 756 mm). C_{12}H_{17}O_3N. \  \, \text{Ber. N 4.08. Gef. N 4.38.} 2-\beta-\text{Naphthylamino-2-phenyl-indandion-(1.3)} (II, R = C_6H_5, R' = C_{10}H_7).
```

6 g Brom-phenyl-indandion und 5.8 g β-Naphthylamin werden getrennt in Alkohol gelöst und die heißen Lösungen zusammengegossen. Allmählich scheiden sich kleine Krystall-Rosetten aus. Nach 2 Stdn. wird filtriert und der rötlichbraune Niederschlag (1.2 g) aus Eisessig umkrystallisiert. Braune Nädelchen vom Schnip. 201—203°.

```
5.217 mg Sbst.: 0.186 ccm N (16°, 772 mm). C_{10}H_{17}O_{2}N. \ \ Ber. \ N \ 3.86. \ \ Gef. \ N \ 4.28.
```

Bei dieser Kondensation findet eine Nebenreaktion statt, die in den andern Fällen nicht beobachtet wurde. Aus dem eben erwähnten Filtrat fällt nämlich bei längerem Stehen ein dunkelroter, mikro-krystalliner Niederschlag aus, der sich in Eisessig nur schwer, in alkohol. Lauge aber leicht und ohne Zersetzung lösen läßt. Da der Schmp. dieses Stoffes 273—275° beträgt, und die Mischung mit $1-(\beta-Naphthyl-imino)-2-phenyl-indanon-(3)$ keine Schmelzpunkts-Depression zeigt, haben wir es mit dieser Substanz zu tun. Ihre Entstehung läßt sich so erklären, daß das an und für sich leicht bewegliche Bromatom des Brom-phenyl-indandions unter dem Einfluß des Naphthylamins allmählich abgespalten wird, und das überschüssige Amin dann an der Carbonylgruppe angreift.

```
Nitroso-2-anilino-2-phenyl-indandion-(1.3).
```

1.4 g 2-Anilino-2-phenyl-indandion-(1.3) werden in 25 ccm Alkohol suspendiert, erhitzt, eine wäßrige Lösung von 0.7 g Natriumnitrit zugesetzt und mit 10 ccm 2-n. Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag geht in Lösung, und bald beginnen sich aus der hellgelben Flüssigkeit Krystalle auszuscheiden (1.2 g). Durch Umlösen aus Alkohol erhält man lange, flache, schwach gelbliche Nadeln vom Schmp. 187°, die eine positive Liebermann-Probe geben.

```
5.017 mg Sbst.: 0.375 ccm N (21°, 756 mm). C_{21}H_{13}O_{3}N_{2}. Ber. 8.48. Gef. N 8.63.
```

2-(Methyl-anilino)-2-phenyl-indandion-(1.3)' (II,
$$R = C_6H_5$$
, $R' = (C_6H_5)(CH_3)$).

6 g Brom-phenyl-indandion werden in Alkohol gelöst und 4.3 g frisch destilliertes Methyl-anilin hinzugesetzt. Nach etwa 3 Wochen hat sich ein schwarzgefärbter Niederschlag ausgeschieden, der aus Eisessig hellbraune, aus Alkohol orange Nädelchen gibt. Schmp. 119.

4.934 mg Sbst.: 0.191 ccm N(21°, 756 mm). C₂₂H₁₇O₂N. Ber. N 4.28. Gef. N 4.47

2-(Isobutyl-amino)-2-phenyl-indandion-(1.3)
(II,
$$R = C_8H_5$$
, $R' = C_4H_9$).

Zu einer ätherischen Lösung von 1 g Isobutylamin wird eine ätherische Lösung von 2 g Brom-phenyl-indandion gegeben. Die Lösung färbt sich gelb, wird trübe, und es fällt im Laufe einiger Stunden ein aus großen, schneeweißen, glänzenden Schuppen bestehender Niederschlag aus (0.7 g). Dieser erweist sich als das Bromhydrat des Isobutyl-amins. Es ist von Wichtigkeit, das Amin nicht etwa in ungelöstem Zustande zur Lösung des Brom-phenyl-indandions hinzuzufügen, da sonst eine intensive Rotfärbung auftritt und die Isolierung des Kondensationsproduktes erschwert wird. Das Filtrat vom Bromhydrat wird eingedampft, und es bleibt ein ölig-klebriger, gelber Rückstand (etwa 1.7 g) zurück, der beim Stehen im Exsiccator allmählich fest wird. Er ist mit Leichtigkeit in Eisessig, Benzol, Aceton usw. löslich.

Zur Reinigung wird der erstarrte Rückstand in Eisessig gelöst und mit Wasser ausgefällt. Es entsteht ein feinverteilter Niederschlag, der sich allmählich setzt. Die überstehende Flüssigkeit wird abgegossen, der Rückstand in Alkohol gelöst, die langsam stattfindende krystalline Ausscheidung durch Zusatz von Wasser beschleunigt. Auf diese Weise erhält man ein hellgelbes, krümeliges Krystallpulver vom Schmp. 95°.

5.151 mg Sbst.: 0.218 ccm N (22°, 747 mm). C₁₂H₁₂O₂N. Ber. N 4.78. Gef. N 4.81.

Chlorhydrat des 2-(Propyl-amino)-2-phenyl-indandions-(1.3) (II,
$$R = C_0H_0$$
, $R' = C_2H_7$).

7.6 g Brom-phenyl-indandion werden in Äther gelöst und dazu 3 g ebenfalls in Äther gelöstes Propylamin hinzugefügt. Es fällt ein farbloser, krystalliner Niederschlag aus (3 g), der den Schmp. 182° zeigt. Da die einzige, von uns gefundene Erwähnung des Propylammoniumbromids³) keine Angabe des Schmp. enthielt, unterzogen wir die Substanz einer Analyse:

5.517 mg Sbst.: 0.482 ccm N (18°, 767 mm). — 0.1194 g Sbst.: 8.5 ccm $^{1}/_{10}$ -n. AgNO₂.

C₃H₁₀NBr. Ber. N 10.00, Br 57.14. Gef. N 10.34, Br 56.90.

Wird das Filtrat eingedampft, so erhält man ein hellgelbes Öl von Honig-Konsistenz. Da es im Exsiccator keine Neigung zum Erstarren zeigt, wird es in Äther gelöst und trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Der erhaltene

⁹⁾ Sterling B. Hendricks, Ztschr. Krystellogr. 67, 465 [1928].

Niederschlag wird aus wenig Alkohol und Äther umkrystallisiert. Farblose, glänzende Nädelchen. Zers.-Pkt. 2390.

```
5.000 mg Sbst.: 0.196 ccm N (21°, 757 mm). = 0.0935 g Sbst.: 3.0 ccm ^{1}/_{10}-n. AgNO<sub>4</sub>. C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 4.43, Cl 11.24. Gef. N 4.53, Cl 11.40.
```

Nitroso-2-(propyl-amino)-2-phenyl-indandion-(1.3).

Das Hydrochlorid des Phenyl-indandion-propylamins wird in Wasser gelöst, eine konz. Natriumnitrit-Lösung zugesetzt und mit 2-n. Salzsäure angesäuert. Es fällt ein feinverteilter Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol flache, farblose Stäbchen bildet. Schmp. 139—1400.

```
5.668 mg Sbst.: 0.447 ccm N (17°, 768 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 9.15. Gef. N 9.38.
```

Chlorhydrat des 2-(Äthyl-amino)-2-phenyl-indandions-(1.3)
(II,
$$R = C_6H_5$$
, $R' = C_2H_5$).

Dargestellt genau wie das Chlorhydrat des 2-(Propyl-amino)-2phenyl-indandions-(1.3). Farblose, winzige Nädelchen. Schmp. (unt. Zers.) 237°.

```
4.517 mg Sbst.: 0.192 ccm N (21°, 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 4.64. Gef. N 4.86.
```

Chlorhydrat des 2-(Methyl-amino)-2-phenyl-indandions-(1.3) (II,
$$R = C_6H_5$$
, $R' = CH_3$).

In eine ätherische Lösung von Brom-phenyl-indandion wird langsam trocknes Methylamin eingeleitet. Der entstehende Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat bis auf etwa 30 ccm eingedampft, das sich dabei ausscheidende, nicht in Reaktion getretene Brom-phenyl-indandion abfiltriert und in die klare Lösung trockner Chlorwasserstoff eingeleitet. Dichter, weißer Niederschlag, der, aus wenig absol. Alkohol unter Zusatz von Äther umgelöst, schneeweiße Krystallnädelchen gibt. Zersetzung bei 235°.

```
5.251 mg Sbst.: 0.225 ccm N (16°, 762 mm).
C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. N 4.88. Gef. N 5.07.
```

```
2-Anilino-2-methyl-indandion-(1.3) (II, R = CH_3, R' = C_6H_5).
```

Chlor-methyl-indandion wird im doppelten Äquivalent Anilin gelöst und auf dem Wasserbade 5 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen tropft man vorsichtig Wasser bis zum Beginn der Krystallisation hinzu; der Niederschlag wird abgesaugt und aus Alkohol umgelöst. Lange, glänzend goldgelbe Nadeln vom Schmp. 190°.

```
5.74 mg Sbst.: 0.284 ccm N (21°, 760 mm). C_{16}H_{13}O_2N. Ber. N 5.58. Gef. N 5.75.
```