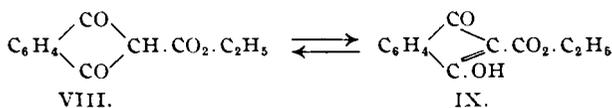
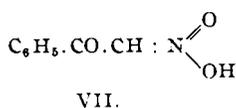
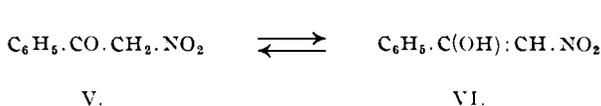
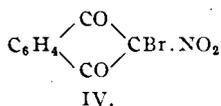
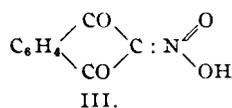
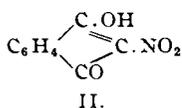
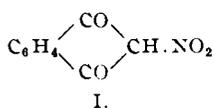


139. Gustav Wanag und Jānis Bungš: Zur Struktur des 2-Nitro-indandions-(1.3).

[Aus d. Organ. Laborat. d. Universität Riga, Lettland.]
(Eingegangen am 6. Juli 1942.)

2-Nitro-indandion-(1.3) (I)¹⁾ zeigt die Eigenschaften einer starken Säure und gibt gut krystallisierbare und beständige Salze mit anorganischen und organischen Basen^{1, 2, 3, 4, 5)}. Andererseits fallen konz. Säuren, z. B. konz. Salzsäure, Nitro-indandion aus wäßrigen Lösungen in Form hellgelber Krystalle aus^{3, 5)}. Nitro-indandion reagiert leicht mit Halogenen unter Bildung von z. B. 2-Brom¹⁾- bzw. 2-Chlor-2-nitro-indandion-(1.3)⁶⁾, ist aber nicht acetylierbar und benzoylierbar, woraus man folgern kann, daß die Nitro-keton-Form (I), wenigstens in Lösung, nicht existiert, sondern die entsprechende *aci*-Form II oder III, d. i. das Nitro-enol (II) oder die Keto-nitronensäure (III).



Um zu entscheiden, ob die Keto- oder Enol-Form der Indandion-Derivate vorliegt, verwendete A. Hantzsch⁷⁾ mit Erfolg die Absorptions-Spektren. Nach diesem Verfahren kann man sicher zwischen Nitro-ketonen einerseits und Nitro-enolen bzw. Keto-nitronensäuren andererseits unterscheiden. Wie aber A. Hantzsch und K. Voigt⁸⁾ gezeigt haben, sind die Unterschiede in den Absorptions-Spektren der Verbindungen mit konjugierten Enolgruppen und konjugierten *aci*-Nitrogruppen verhältnismäßig klein. Der Charakter der Absorptions-Kurven ist völlig gleich, nur sind bei den Verbindungen mit konjugierten Enolgruppen die charakteristischen Absorptions-Banden mehr nach der Seite der längeren Wellen verschoben.

Um zwischen Formel II und III zu entscheiden, wurde die Bromtitration nach K. H. Meyer^{9, 10)} benutzt. In wäßrigen Lösungen reagiert

¹⁾ G. Wanag, B. **69**, 1066 [1936]. ²⁾ G. Wanag u. A. Lode, B. **70**, 547 [1937].

³⁾ L. Rosenthaler, Scientia pharmac. **9**, 6 [1938].

⁴⁾ E. Müller, Ztschr. physiol. Chem. **269**, 31 [1941].

⁵⁾ G. Wanag u. A. Dombrowski, B. **75**, 82 [1942].

⁶⁾ G. Wanag u. A. Lode, B. **71**, 1267 [1938].

⁷⁾ A. **392**, 286 [1912].

⁸⁾ B. **45**, 85 [1912].

⁹⁾ K. H. Meyer, A. **380**, 212 [1911].

¹⁰⁾ K. H. Meyer u. P. Wertheimer, B. **47**, 2374 [1914].

Brom augenblicklich mit Nitro-indandion¹⁾, und es entsteht sofort ein weißer Niederschlag von 2-Brom-2-nitro-indandion-(1.3) (IV). In organischen Lösungsmitteln ist die Reaktion nicht so leicht zu beobachten, da das farblose Brom-nitro-indandion in Lösung bleibt. Wenn Brom mit dem Nitro-enol II oder der Keto-nitronsäure III reagiert, so entsteht in beiden Fällen die gleiche Verbindung, und zwar 2-Brom-2-nitro-indandion-(1.3). Aber wie K. H. Meyer bei der Untersuchung der Nitro-ketone gezeigt hat¹⁰⁾, verhalten sich die Verbindungen in Lösung in Bezug auf die Bildung der Enol- bzw. Nitronsäure-Form je nach dem Lösungsmittel verschieden, und zwar sind die Nitro-ketone in Wasser und anderen Lösungsmitteln mit großen dielektrischen Konstanten am wenigsten enolisiert, wogegen sie unter diesen Bedingungen stark zu *aci*-Nitroverbindungen isomerisiert sind. So weist K. H. Meyer z. B. nach¹⁰⁾, daß ω -Nitro-acetophenon (V) beim Isomerisieren in die Enol-Form VI, nicht aber in die Nitronsäure-Form VII übergeht. Auch F. Arndt und J. Rose haben gezeigt, daß ähnliche Nitro-ketone sich gewöhnlich zu Nitro-enolen isomerisieren¹¹⁾.

Um die Isomerisierungsform des Nitro-indandions zu bestimmen, wurden Lösungen des Nitro-indandions in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt, wonach durch Titration mit Brom die Menge der Enol-Form bzw. *aci*-Nitro-Form quantitativ bestimmt wurde. Die besten Ergebnisse wurden bei der Titration von 0.025-*m*. Lösung des Nitro-indandions mit 0.05-*m*. Brom-Lösung in denselben Lösungsmitteln erzielt. Die Zugabe von Brom wird fortgesetzt, bis beim Durchschütteln der Lösung die Farbe des Broms nicht mehr verschwindet und die Farbe der Lösung sich vertieft. Dann fügt man noch 5 Tropfen der Brom-Lösung hinzu und beobachtet, wie rasch die Farbe des überschüssigen Broms verschwindet. Die Lösungen des Nitro-indandions selbst sind intensiv grünlichgelb. Die Ergebnisse der Titration sind in der Tafel 1 zusammengestellt.

Zum Vergleich wurde unter denselben Bedingungen auch Indandion-carbonsäure-äthylester (VIII) titriert, d. i. eine Verbindung, die sich

Tafel 1.

Titration des Nitro-indandions mit Brom.

Lösungsmittel	Auf 10 cem 0.025- <i>m</i> . Nitro-indan- dion wurden verbr. cem 0.05- <i>m</i> . Brom- Lösung	Entspr. cem 0.025- <i>m</i> . Brom- Lösung	Gehalt an Nitro- enol bzw. Nitron- säure %	Dielektr. Konstante des Lösungs- mittels	Farbe d. Lösung am Ende der Titration	Der Brom- überschuß verschwindet nach
Benzol	0.5	1.0	10	2.3	gelb	etwa 60 Min.
Äther	1.9	3.8	38	4.6	gelb	25—30 Min.
Essigsäure	4.4	8.8	88	6.0	blaßgelb	1 Min.
Äthylalkohol ..	4.5	9.0	90	25.8	blaßgelb	1 Min.
Wasser	4.9	9.8	98	82.0	farblos	ohne Veränderung

¹¹⁾ Journ. chem. Soc. London 1935, 1.

nut zur Enol-Form (IX) isomerisieren kann. Die Ergebnisse dieser Titration sind in der Tafel 2 zusammengestellt.

Tafel 2.

Titration des Indandioncarbonsäure-äthylesters mit Brom.

Lösungsmittel	Auf 10 ccm 0.025-m. Indandion- carbonsäure- ester verbr. ccm 0.05-m. Brom-Lsg.	Entspr. ccm 0.025-m. Brom- Lösung	Gehalt an Enol %	Dielekt. Konstante des Lösungs- mittels	Farbe d. Lösung am Ende der Titration	Der Brom- überschuß verschwindet nach
Benzol	3.3	6.6	66	2.3	gelb	2.5—3 Stdn.
Äther	3.5	7.0	70	4.6	gelb	15—20 Min.
Essigsäure	4.5	9.0	90	6.0	blaß	1 Min.
Äthylalkohol ..	4.0	8.0	80	25.8	gelblich blaß	1 Min.
Wasser	4.2	8.4	84	82.0	gelblich blaß gelblich	1 Min.

Wie aus den Tafeln 1 und 2 ersichtlich, verläuft die Isomerisation des Nitro-indandions und des Indandioncarbonsäure-äthylesters in demselben Lösungsmittel stark verschieden. Nitro-indandion ist stark isomerisiert in Wasser und in Alkohol, dagegen viel weniger in Äther und Benzol. Indandioncarbonsäure-äthylester in verschiedenen Lösungsmitteln ist gleichmäßiger enolisiert, und zwar zu 66—90%. Man könnte erwarten, daß Indandioncarbonsäure-äthylester in Wasser, Alkohol und Essigsäure viel weniger zum Keto-enol enolisiert wird als in Äther und Benzol. Dieser Widerspruch scheint durch die Geschwindigkeit der Keto-Enol-Umlagerung in verschiedenen Lösungsmitteln erklärbar. Wie die Tafeln zeigen, verschwindet der Überschuß des Broms in Wasser, Alkohol und Essigsäure sehr rasch, dagegen langsam in Äther und Benzol. Also verläuft in den drei erstgenannten Lösungsmitteln die Isomerisierung sehr rasch, in den zwei letzten langsam. Auch W. Wislicenus¹²⁾ und H. Stobbe¹³⁾ haben bei der Untersuchung der Keto-Enol-Umlagerungen gefunden, daß in Wasser, Alkohol u. a. Lösungsmitteln mit stark dissoziierenden Eigenschaften bzw. mit großen Dielektrizitätskonstanten die Keto-Enol-Umlagerungen rasch verlaufen, d. h. es entsteht schnell ein Gleichgewicht; dagegen verläuft die Isomerisierung in Lösungen mit kleinen Dielektrizitätskonstanten langsam, und das Gleichgewicht wird erst nach längerer Zeit erreicht. Aus diesen Tatsachen folgt, daß die gefundenen Mengen der Enol-Form des Indandioncarbonsäureesters und des Nitro-indandions in Wasser, Alkohol und Essigsäure größer sind als den tatsächlichen Verhältnissen entspricht. Wenn auch die Isomerisierungsgeschwindigkeit beider untersuchten Verbindungen in demselben Lösungsmittel verschieden sein kann, zeigen doch die Ergebnisse der unter gleichen

¹²⁾ A. 291, 176 [1896].

¹³⁾ A. 326, 359 [1903].

Bedingungen ausgeführten Versuche, daß sich Nitro-indandion in einem und demselben Lösungsmittel anders als Indandioncarbonsäure-äthylester, also anders als ein echtes Keto-enol verhält, woraus man folgern kann, daß sich Nitro-indandion zu Keto-nitronsäure (III) isomerisiert.

Beschreibung der Versuche.

2-Nitro-indandion-(1.3).

Das Nitro-indandion wurde nach früheren Vorschriften^{1), 5)} hergestellt. Um kleine Mengen einiger Nebenprodukte zu beseitigen, die bisweilen eine rötliche Färbung der Substanz verursachen, wurden die Nitro-indandion-Lösungen vor der Fällung mit Salzsäure⁵⁾ mit Aktivkohle durchgeschüttelt und filtriert.

Indandioncarbonsäure-äthylester.

Da die Angaben von W. Wislicenus¹⁴⁾ sehr unvollständig sind, verfährt man zur Darstellung besser folgendermaßen:

13 g (etwa 0.05 Mol) Natrium-indandioncarbonsäure-äthylester löst man in 1200 ccm Wasser, filtriert, kühlt mit Leitungswasser ab und fügt unter stetigem Rühren tropfenweise 6-n. HCl hinzu, im ganzen 80 ccm (50% Überschuß). Es fällt allmählich ein leichter blaßgelber Niederschlag aus, und die Farbe der Lösung hellt sich auf. Der Niederschlag wird sorgfältig abgesaugt, mehrmals mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat kein Cl' und Na' mehr nachgewiesen werden kann, und im Vak.-Exsiccator über Natronkalk getrocknet. Ausb. 10.5 g Indandioncarbonsäure-äthylester, d. i. 85% d. Th. Schmp. 75° (nach W. Wislicenus Schmp. 75—78°).

Titration.

Zur Darstellung der Lösungen wurden völlig reine wasserfreie Lösungsmittel (Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol) und völlig reines Wasser verwendet. In 200 ccm dieser Lösungsmittel wurden 0.950 g (0.005 Mol) wasserfreies Nitro-indandion¹⁾ gelöst. Entsprechend wurde auch die Lösung des Indandioncarbonsäure-äthylesters bereitet: 1.100 g (0.005 Mol) in 200 ccm Lösungsmittel. Zur Herstellung der Lösung des Nitro-indandions in Benzol wurde unter kräftigem Durchschütteln auf 50—60° erwärmt und dann abgekühlt. Auch die Löslichkeit des Indandioncarbonsäure-äthylesters in Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur gering (etwa 0.5 g in 100 ccm Wasser). Zur Titration wurde eine kaltgesättigte Lösung verwendet.

Zur Herstellung der Brom-Lösung gibt man zu 50 ccm des Lösungsmittels 0.14 ccm (= 0.4 g bzw. 0.0025 Mol) Brom. Die Lösung muß kurz vor der Titration bereitet werden, da der Titer sich beim Aufbewahren verändert.

Jede Lösung (je 10 ccm) wurde mehrmals mit Brom titriert und die Farbe der Flüssigkeit mit der Farbe der Anfangslösung verglichen. In den Tafeln sind die mittleren erhaltenen Werte gegeben.

¹⁴⁾ A. 246, 350 [1888].