

BERND EISTERT, ROBERT MÜLLER, HERBERT SELZER
und ERNST-AUGUST HACKMANN *)

Über die Umsetzung von α -Oximino-carbonylverbindungen mit Diazomethan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 1. April 1964)

Während Phenanthrenchinon-monoxim (IV) und einige andere *o*-Chinon-monoxime mit Diazomethan, Diazoäthan und Phenyldiazomethan in Oxazole (V) umgewandelt werden, bildet Diazomethan mit den Monoximen von Campherchinon, Indandion-(1.2), 3.3-Dimethyl-indandion-(1.2), *N*-Methyl-isatin, Thionaphthenchinon, 3.4.5-Triphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) und 3.4-Diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) unter *N*-Methylierung *Nitron*e. Die Nitronen werden durch Mineralsäure rasch und in sehr guten Ausbeuten zu den α -Dicarbonylverbindungen hydrolysiert, aus denen sie sich umgekehrt mit *N*-Methyl-hydroxylamin bilden, wobei dessen Angriff an der sterisch am wenigsten behinderten CO-Gruppe erfolgt. Zum Vergleich werden mit *O*-Methyl-hydroxylamin die *O*-Methyl-oxime hergestellt. — Auf die präparative Bedeutung des auf diesen Befunden basierenden „Nitron-Verfahrens“ für die Herstellung von α -Dicarbonylverbindungen aus Monocarbonylverbindungen wird hingewiesen.

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über die Reaktionen von Diazoalkanen mit α -Dicarbonylverbindungen¹⁾ interessierte auch das Verhalten ihrer Monoxime gegen Diazoalkane. Wir berichten im folgenden über Umsetzungen von α -Oximino-ketonen mit Diazomethan.

M. O. FORSTER und H. HOLMES²⁾ erhielten bei der Einwirkung von Diazomethan auf *Isonitrosocampher* (I) ein um CH₂ reicheres Produkt, das mit dem aus I und Methyljodid/Natriummethylat entstehenden³⁾ identisch war. Sie hatten es zunächst als „Isoxim“-Derivat IIa mit einem Oxaziridinring formuliert, doch zogen sie schließlich die „Nitron-Formel“⁴⁾ IIb vor. Das Produkt wurde durch Mineralsäure „with extraordinary facility“ zu Campherchinon (III) hydrolysiert; das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung bereits in der Kälte, enthielt also *N*-(und nicht *O*)-Methyl-hydroxylamin.

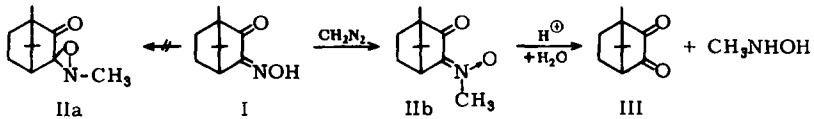
*) Aus den Dissertationen von R. MÜLLER [1961], H. SELZER [1962] und E.-A. HACKMANN [1962], Universität Saarbrücken.

1) a) B. EISTERT, G. FINK und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **91**, 2710 [1958]; b) B. EISTERT und R. MÜLLER, ebenda **92**, 2071 [1959]; c) B. EISTERT und E.-A. HACKMANN, Liebigs Ann. Chem. **657**, 120 [1962]; d) B. EISTERT und A. SCHÖNBERG, Chem. Ber. **95**, 2416 [1962]; e) B. EISTERT und H. SELZER, ebenda **96**, 1234 [1963].

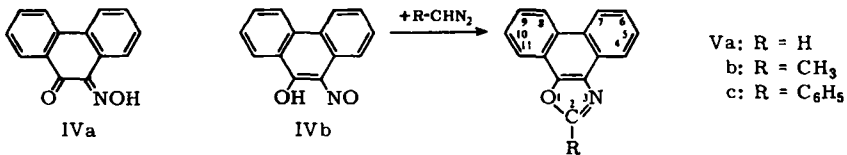
2) J. chem. Soc. [London] **93**, 242 [1908].

3) J. chem. Soc. [London] **95**, 425 [1909].

4) Zur Bezeichnung „Nitron“ s. P. PFEIFFER, Liebigs Ann. Chem. **411**, 72 [1916], und zwar S. 83/84; H. STAUDINGER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta **2**, 554 [1919]; F. W. ATACK, J. chem. Soc. [London] **119**, 1177 [1921]. Übersichtsreferat über die mit den Nitronen isomeren Oxazirane: E. SCHMITZ, Angew. Chem. **76**, 197 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 333 [1964].

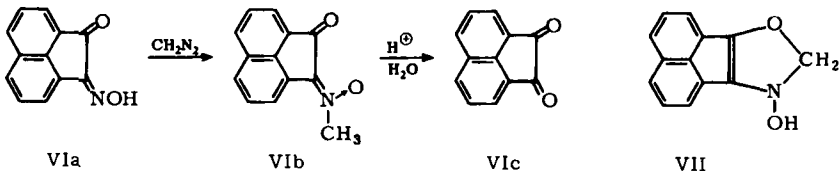


Andererseits erhielten A. SCHÖNBERG und W. I. AWAD⁵⁾ aus *Phenanthrenchinonmonoxim* (IV a) (für das u. E. die Nitrosophenol-Formel IV b vorzuziehen ist, s. unten) ein Produkt, das 1 H₂O weniger enthielt als das erwartete Methylierungsprodukt. Es erwies sich als identisch mit dem *Phenanthro[9.10-d]oxazol* (V a), das R. PSCHORR und F. BRÜGGEMANN⁶⁾ sowohl aus 10-Amino-phenanthrol-(9) mit Ameisensäure wie auch aus IV mit Dimethylsulfat/Alkali hergestellt hatten. Mit *Diazoäthan* entstand aus IV das 2-Methyl-Derivat V b⁵⁾, und wir erhielten mit *Phenyldiazomethan* das bekannte⁷⁾ 2-Phenyl-Derivat V c. Die Phenanthrooxazole V werden durch Mineralsäuren schließlich zu Phenanthrenchinon hydrolysiert.



Auch aus einigen anderen *o*-Chinon-monoximen wurden mit Diazomethan und -äthan Oxazole erhalten⁵⁾. Eine Umsetzung von IV mit Diphenyldiazomethan gelang uns nicht; andererseits ließ sich Phenanthrenchinon auch nicht mit *N*-Methyl-hydroxylamin umsetzen.

Aus *Acenaphthenchinonmonoxim* (VIa) erhielten A. SCHÖNBERG und W. I. AWAD⁵⁾ jedoch eine um CH₂ reichere Verbindung, die durch HCl rasch zum α -Diketon VIc hydrolysiert wurde. Sie faßten sie als eine Vorstufe der Oxazolbildung, nämlich als *N*-Hydroxy-oxazolin VII auf.



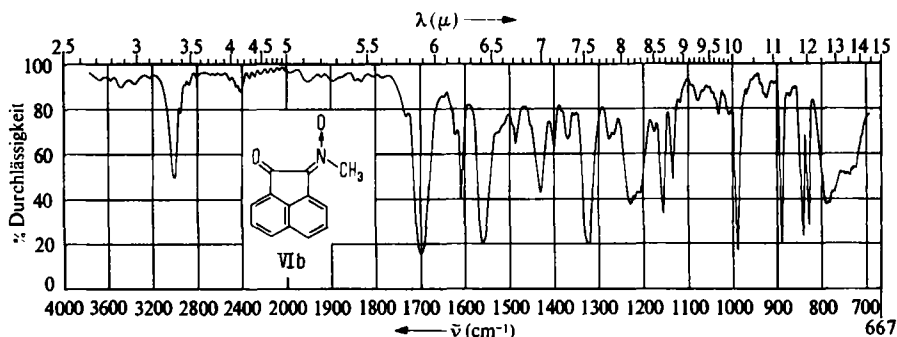
Wir erhielten das gleiche Produkt auch aus VIa mit Dimethylsulfat/Alkali, jedoch auch durch Umsetzen von VIc mit *N*-Methyl-hydroxylamin und sprechen ihm daher die *Methylnitron*-Formel VI b zu. Das IR-Spektrum (s. Abbild.) zeigt keine OH-Bande⁸⁾, wohl aber eine ausgeprägte CO-Bande (bei 1700/cm) und eine C=N-Bande (bei 1560/cm).

⁵⁾ J. chem. Soc. [London] 1950, 72.

⁶⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 35, 2744 [1902].

⁷⁾ G. M. JAFFE und A. R. DAY, J. org. Chemistry 8, 49 [1943].

⁸⁾ Für den Befund⁵⁾, daß das jetzt als VI b erkannte Produkt „1 aktives H“ enthalte, haben wir vorerst keine Erklärung.

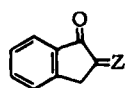


IR-Spektrum (KBr-Preßling) des Acenaphthenchinon-mono-[*N*-methyl-nitron] (VIb)

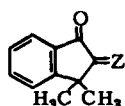
In analoger Weise konnten wir zeigen, daß auch viele andere α -Oximino-carbonylverbindungen durch Diazomethan in α -Methylnitrono-carbonylverbindungen umgewandelt werden:

Aus 2-Oximino-indanon-(1) (VIIIa) entstand mit Diazomethan das Methylnitron VIIIb, das durch Mineralsäure rasch zum α -Diketon VIIIc hydrolysiert, andererseits aus letzterem mit *N*-Methyl-hydroxylamin hergestellt werden konnte; es war von dem aus VIIIc und *O*-Methyl-hydroxylamin hergestellten VIII d verschieden.

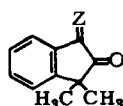
Auch aus 2-Oximino-3.3-dimethyl-indanon-(1) (IXa) erhielten wir ein Produkt von den Eigenschaften des erwarteten Methylnitrons IXb (CO-Bande bei 1680, C=N-Bande bei 1540/cm, leicht zum α -Diketon IXc hydrolysiert). Bei der Umsetzung von IXc mit *N*-Methyl-hydroxylamin entstand jedoch eine isomere Verbindung, das Nitron Xb (CO-Bande bei 1710, C=N bei 1550/cm, leicht zu IXc (= Xc) hydrolysiert). Dabei hat also die 1-ständige, sterisch weniger behinderte CO-Gruppe mit dem *N*-Methyl-hydroxylamin reagiert. Das ist insofern bemerkenswert, als aus IXc mit unsubstituiertem Hydroxylamin das 2-Oxim IXa entsteht⁹⁾. Für das aus IXc und *O*-Methyl-hydroxylamin erhältliche farblose Produkt (ν_{CO} 1725, $\nu_{\text{C=N}}$ 1540/cm) stehen demnach die Formeln IX d und X d zur Wahl, zwischen denen wir noch nicht entscheiden können.



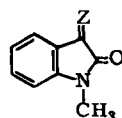
VIIIa-d



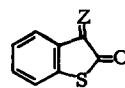
IXa-d



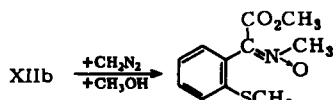
Xa-d



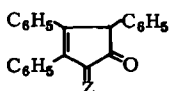
XIa-d



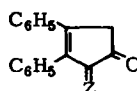
XIIa-d



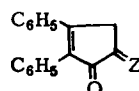
XIII



XIVa-d



XVa-d



XVIa-d

a: Z = NOH c: Z = O
b: Z = N(CH₃)-O d: Z = N-OCH₃

⁹⁾ C. F. KOELSCH und C. D. LECLAIRE, J. org. Chemistry 6, 516 [1941].

Aus *N-Methyl-isatin-3-oxim* (XIa) erhielten wir mit Diazomethan das Nitron XIb, das auch aus *N-Methyl-isatin* (XIc) mit *N-Methyl-hydroxylamin* entstand. Es zeigte eine Lactam-CO-Bande bei 1695 und eine $C=N$ -Bande bei 1585/cm und ließ sich mit Mineralsäure leicht zu XIc hydrolysieren. Es erwies sich als identisch mit einem Produkt, das W. BORSCHKE und W. SANDER¹⁰⁾ aus XIc mit Methyljodid/Natrium-methylat sowie aus unsubstituiertem Isatin-3-oxim mit Dimethylsulfat/Alkali hergestellt, jedoch als *O-Methyl-oxim* XI d angesprochen haben. Das wirkliche XI d erhielten wir durch Umsetzen von XIc mit *O-Methyl-hydroxylamin*.

Thionaphthenchinon-3-oxim (XIIa) gab mit *trockener*, destillierter, ätherischer Diazomethanolösung das Methylnitron XIIb (ν_{CO} 1667, $\nu_{C=N}$ 1587/cm). Es ließ sich mit Mineralsäure leicht zu XIIc hydrolysieren und wurde auch aus XIIc mit *N-Methyl-hydroxylamin* erhalten. Mit *O-Methyl-hydroxylamin* bildete XIIc das *O-Methyl-oxim* XII d, das durch Mineralsäure nur sehr langsam hydrolysiert wurde. Bei der Weiterbehandlung von XIIb mit ätherischer Diazomethanolösung unter Methanol-Zusatz erfolgte Ringöffnung und Permethylierung zum *Methylnitron XIII* des *o-Methyl-mercapto-phenylglyoxylsäure-methylesters*¹¹⁾.

Aus *2-Oximino-3.4.5-triphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1)* (XIVa) entstand mit ätherischer Diazomethanolösung das Nitron XIVb (ν_{CO} 1667, $\nu_{C=N}$ 1565/cm). Es wurde durch Mineralsäuren rasch und mit erheblich besseren Ausbeuten als das Oxim XIVa zum α -Diketon XIVc hydrolysiert und bildete sich umgekehrt auch aus letzterem mit *N-Methyl-hydroxylamin*. Aus XIVc und *O-Methyl-hydroxylamin* wurde zum Vergleich das *O-Methyl-oxim* XIV d hergestellt, das sich nur sehr schwer hydrolysieren ließ.

Das aus 3.4-Diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) und Butylnitrit erhältliche¹²⁾ *2-Oximino-3.4-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1)* (XVa) gab mit ätherischer Diazomethanolösung das Nitron XVb (ν_{CO} 1685, $\nu_{C=N}$ 1587/cm). Es wurde durch Mineralsäuren rasch und fast quantitativ zum α -Diketon XVc hydrolysiert. Bei der Umsetzung des letzteren mit *N-Methyl-hydroxylamin* entstand jedoch nicht XVb, sondern das isomere Nitron XVIb, wobei also das *N-Methyl-hydroxylamin* wieder an der sterisch weniger behinderten CO-Gruppe angriff. Hier trifft dies, wie bereits bekannt ist¹³⁾, auch für das unsubstituierte Hydroxylamin zu, das mit XVc das isomere Monoxim XVIa liefert. Letzteres gab mit Diazomethan das Nitron XVIb (ν_{CO} 1685, $\nu_{C=N}$ 1587/cm), das sich ebenfalls sehr leicht zu XVc (= XVIc) hydrolysieren ließ. Mit *O-Methyl-hydroxylamin* gab XVc ein *O-Methyl-oxim*, dem die Formel XVI d zukommen dürfte.

Aus den vorstehenden Befunden und weiteren, über die in anderem Zusammenhang berichtet werden soll, ziehen wir den Schluß, daß man bei der Umsetzung von Diazomethan mit Monoximen von (cyclischen?) α -Dicarbonylverbindungen die Bildung von Nitronen stets dann erwarten kann, wenn es sich bei den Ausgangsstoffen wirklich um α -Oximino-carbonylverbindungen handelt; dagegen scheinen sich Oxazole zu bilden,

10) Ber. dtsh. chem. Ges. 47, 2819 und 2823 [1914].

11) Über eine analoge Ringöffnung mit Diazomethan/Methanol s. E. Y. SPENCER und G. F. WRIGHT, J. Amer. chem. Soc. 63, 2017 [1941].

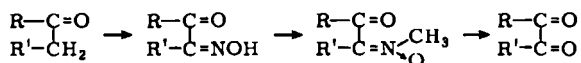
12) C. F. KOELSCH und T. A. GEISSMAN, J. org. Chemistry 3, 484 [1939].

13) T. A. GEISSMAN und C. F. KOELSCH, J. org. Chemistry 3, 498 [1939].

wenn man die Ausgangsstoffe richtiger als (chelatisierte) *o*-Nitroso-phenole aufzufassen hat (Beispiel: „Phenanthrenchinon-monoxim“, das richtiger als 9-Nitroso-phenanthrol-(10) (IV b) zu bezeichnen ist).

Über den Chemismus der Nitronbildung aus α -Oximino-carbonylverbindungen und Diazomethan wird man sich erst ein Bild machen können, wenn weiteres, auch spektroskopisches Material vorliegt.

Hier sei nur noch darauf hingewiesen, daß die leichte Herstellbarkeit der α -Methylnitrono- aus den α -Oximino-carbonylverbindungen und ihre meistens sehr rasch und glatt verlaufende Hydrolyse zu α -Dicarbonylverbindungen *präparatives Interesse* haben kann¹⁴⁾. Die Reaktionsfolge:



erfordert zwar gegenüber der direkten Hydrolyse der α -Oximino-carbonylverbindung eine zusätzliche Stufe (wobei die Nitronbildung übrigens bei alkalibeständigen Systemen statt mit Diazomethan auch mit Dimethylsulfat/Alkali oder Methyljodid/Methylat ausgeführt werden kann), doch verläuft sie nach unseren bisherigen Erfahrungen mit sehr guten Ausbeuten, ohne daß störende Nebenreaktionen eintreten, wie sie mitunter bei Oximhydrolysen beobachtet werden¹⁵⁾. Meistens kommt man beim „Nitron-Verfahren“, wie wir die obige Reaktionsfolge nennen, ohne Zusatz von „Umoximierungsmitteln“ (wie Formaldehyd, Lävulinsäure etc.) aus. Wegen der sehr milden Reaktionsbedingungen bietet das „Nitron-Verfahren“ oft auch Vorteile gegenüber der direkten Oxydation der Monocarbonylverbindungen mit Selendioxid, die ja mitunter wegen ihrer drastischen Bedingungen und auch aus anderen Gründen nicht zum Ziele führt.

Im Versuchsteil findet man an einigen Stellen Angaben, in denen die nach dem „Nitron-Verfahren“ erhaltenen Ausbeuten an α -Dicarbonylverbindungen zahlenmäßig mit den bei direkter Hydrolyse der α -Oximino-ketone erhältlichen verglichen werden. Über weitere Anwendungen soll fallweise berichtet werden¹⁶⁾.

Wir danken auch an dieser Stelle der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT, Bad Godesberg, und dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf, für Förderung unserer Arbeit durch Sachmittel; ferner dem SAARLÄNDISCHEN MINISTERIUM FÜR KULTUS, UNTERRICHT UND VOLKSBIILDUNG für das H. Selzer gewährte Forschungsstipendium und der STIFTUNG VOLKSWAGENWERK für das E.-A. Hackmann erteilte Doktoranden-Stipendium.

Die Mikroanalysen wurden größtenteils in unserer Analytischen Abteilung durch Herrn Dr. W. WALISCH und Herrn Dipl.-Chem. W. MARKS nach der Ultramikromethode zur gleichzeitigen Bestimmung von C, H und N¹⁷⁾, z. T. auch vom Mikroanalytischen Laboratorium Dr. PASCHER, Bonn, ausgeführt.

Die IR-Spektren wurden durch Herrn Dipl.-Chem. H.-G. HAHN und Frau S. KRÄMER-KAIN mit einem Beckman-IR-4-Gerät aufgenommen.

¹⁴⁾ Vgl. auch die leichte Hydrolysierbarkeit der Arylnitrono von F. KRÖHNKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2586 [1938] u. a.

¹⁵⁾ Siehe u. a. P. YATES und R. S. DEWEY, Tetrahedron Letters [London] 19, 847 [1962].

¹⁶⁾ Weiteres Beispiel s. B. EISTERT und H. MINAS, Chem. Ber. 97, 2479 [1964], nachstehend.

¹⁷⁾ W. WALISCH, Chem. Ber. 94, 2314 [1961].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von „Phenanthrenchinon-monoxim“ (IVa) mit Phenyldiazomethan (R. MÜLLER): Zu einer aus 5.0 g Azibenzil hergestellten äther. Lösung von Phenyldiazomethan¹⁸⁾ gab man 2.2 g feingepulvertes IV. Die anfangs rote Lösung war nach 12 Stdn. fast farblos, und es hatte sich ein blaßgelbes Produkt abgeschieden. Ausb. 2.4 g (83% d. Th.), aus Äthanol farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 202–204°. Misch-Schmp. mit nach G. M. JAFFE und A. R. DAY⁷⁾ hergestelltem 2-Phenyl-phenanthro[9.10-d]oxazol (Vc) 203–205° (Lit.⁷⁾: 206–207°.

$C_{21}H_{13}NO$ (295.3) Ber. C 85.4 H 4.44 N 4.74 Gef. C 85.3 H 4.42 N 4.69

Aus einer Lösung von 2.2 g IV und 1.94 g Diphenyldiazomethan in 30 ccm Benzol wurde auch nach 24 Stdn. Kochen nur unverändertes IV zurückerhalten (2.0 g).

Acenaphthen-Derivate (R. MÜLLER)*8-Methylnitrono-acenaphthenon-(7)* (VIb)

a) Zur Suspension von 6.0 g *Acenaphthenchinon-monoxim* (VIa) vom Schmp. 208°¹⁹⁾ in 100 ccm absol. Äther gab man unter Umschütteln allmählich 100 ccm destillierte, äther. *Diazomethan*-Lösung (Gehalt ca. 0.06 Mol). Nach Abklingen der lebhaften N₂-Entwicklung (ca. 4 Stdn.) wurde filtriert und eingeengt. Ausb. 5.0 g (78% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 167–168° (aus Methanol).

b) Zur Lösung von 4.0 g VIa in einem Gemisch aus 100 ccm 5-proz. Natronlauge und 100 ccm Methanol ließ man unter Rühren allmählich 4.0 g *Dimethylsulfat* tropfen. Nach 1 Stde. wurde der rotbraune Niederschlag abgesaugt, mit verd. Natronlauge und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 3.0 g (70% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 167–168°.

c) 1.8 g *Acenaphthenchinon* (VIc) wurden mit 0.8 g *N-Methyl-hydroxylammoniumchlorid*²⁰⁾ und 1.0 g Natriumacetat in 25 ccm Äthanol 2 Stdn. gekocht. Beim Abkühlen erstarrte die gelbe Masse. Aus Äthanol unter Kohlezusatz 1.5 g (70% d. Th.) gelbe Nadeln, Schmp. und Misch-Schmp. 167–168°. ν_{CO} 1700, $\nu_{C=N}$ 1560/cm.

$C_{13}H_9NO_2$ (211.3) Ber. C 73.9 H 4.30 N 6.63 Gef. C 73.8 H 4.25 N 6.75

Zur *Verseifung* wurden 2.0 g VIb mit 50 ccm halbkonz. *Salzsäure* 2 Stdn. gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der gelbe Niederschlag (das Filtrat reduzierte schon in der Kälte Fehling'sche Lösung) aus viel Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1.5 g *Acenaphthenchinon* (VIc) vom Schmp. und Misch-Schmp. 257–259°. Mit Semicarbazidhydrochlorid wurde das *Monosemicarbazon* vom Schmp. und Misch-Schmp. 191–192° erhalten.

Indan-Derivate (R. MÜLLER)*2-Methylnitrono-indanon-(1)* (VIIIb)

a) Zur Suspension von 8.0 g feingepulvertem *2-Oximino-indanon-(1)* (VIIIa) (Zers.-P. 215 bis 220°)²¹⁾ in 50 ccm Äther gab man rasch 250 ccm destillierte, äther. *Diazomethan*-Lösung (ca. 3 Mol-Äquivv.). Nach Zufügen von 5 ccm Methanol wurde die N₂-Entwicklung lebhaft und war nach ca. 2 Stdn. beendet. Nach Filtrieren und Eindampfen i. Vak. hinterblieben

¹⁸⁾ P. YATES und B. L. SHAPIRO, J. org. Chemistry **23**, 759 [1958].

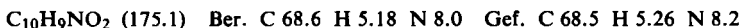
¹⁹⁾ Hergestellt aus Acenaphthenchinon und Hydroxylamin analog der Synthese von „Phenanthrenchinon-monoxim“ nach R. PSCHORR, Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2733 [1902]; das höher schmelzende Isomere von L. FRANCESCONI und F. PIRAZOLLI, Gazz. chim. ital. **33**, 36 [1903], haben wir dabei nicht beobachtet; s. hierzu aber A. REISSERT, Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 1749 [1911].

²⁰⁾ W. TRAUBE und A. P. SCHULZ, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1856 [1923].

²¹⁾ M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958], und zwar besonders S. 2260.

orangefarbene Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Methanol unter Kohlezusatz blaßgelb wurden. Ausb. 6.5 g (75% d. Th.), Schmp. 150–151°.

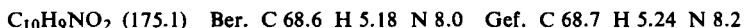
b) 0.30 g *Indandion-(1.2)* (VIIIc) und 0.17 g *N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid* wurden in 10 ccm Methanol nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin 3 Stdn. gekocht und die beim Abkühlen ausgefallenen gelbbraunen Kristalle aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 0.31 g (ca. 90% d. Th.), Schmp. und Misch-Schmp. 150–151°. ν_{CO} 1688, $\nu_{C=N}$ 1560/cm.



Zur *Verseifung* wurde 1.0 g VIIIb mit 30 ccm halbkonz. *Salzsäure* 1 Stde. gekocht. Das entstandene Öl erstarrte beim Abkühlen (das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung). Ausb. 0.7 g VIIIc, aus Benzol gelbe Kristalle, Schmp. und Misch-Schmp. 112–115°. Mit *o*-Phenylendiamin entstand in bekannter Weise das *Chinoxalin*-Derivat vom Schmp. und Misch-Schmp. 163–164°²²⁾.

Nach 3stdg. Kochen von 1.0 g VIIIb mit 1.3 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Methanol kristallisierten beim Erkalten 1.2 g gelbe, verfilzte Nadelchen des *1.2-Bis-phenylhydrazono-indans* vom Schmp. und Misch-Schmp. 230° (Zers.) aus²³⁾.

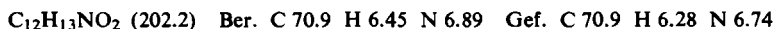
2-Methoxyimino-indanon-(1) (VIII d): 0.4 g VIIIc und 0.4 g *O-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid*²⁴⁾ wurden in 40 ccm Methanol erwärmt, bis alles gelöst war. Nach Zugabe einiger Tropfen Pyridin erstarrte das Gemisch. Man kochte noch 1 Stde. und saugte nach Erkalten ab. Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 138–139°, Ausb. 0.7 g.



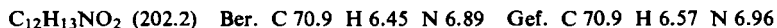
3.3-Dimethyl-2-methylnitrono-indanon-(1) (IXb)

a) Zur Suspension von 3.8 g IXa (erhalten durch Nitrosieren von 3.3-Dimethyl-indanon-(1) mit Butylnitrit/HCl²⁵⁾) in 10 ccm absol. Äther gab man unter Rühren allmählich 75 ccm destillierte, äther. *Diazomethan*-Lösung, wobei sofort lebhaft N₂ entwickelt wurde. Nach 1 Stde. wurde filtriert und i. Vak. eingedampft. Der Rückstand gab aus Methanol/Wasser blaßgelbe Kriställchen vom Schmp. 83–84°. Ausb. 3.3 g (81% d. Th.).

b) Analog entstand aus dem durch Umsetzen von IXc mit 1 Mol. *Hydroxylamin-hydrochlorid* hergestellten Präparat²⁵⁾ das gleiche IXb. Schmp. und Misch-Schmp. 83–84°. ν_{CO} 1680, $\nu_{C=N}$ 1540/cm.



3.3-Dimethyl-1-methylnitrono-indanon-(2) (Xb): Nach 3stdg. Kochen von 0.8 g Xc (= IXc) mit 0.4 g *N-Methyl-hydroxylamin-hydrochlorid* in 10 ccm Methanol unter Zusatz einiger Tropfen Pyridin wurden 0.7 g gelbe Kriställchen vom Schmp. 103–105° (aus Methanol) erhalten. ν_{CO} 1710, $\nu_{C=N}$ 1550/cm.



Zur *Verseifung* wurden je 0.2 g IXb bzw. Xb mit 4 ccm halbkonz. *Salzsäure* 30 Min. oder mit 2 ccm konz. *Salzsäure* 5 Min. gekocht. Beim Abkühlen und Verdünnen mit Wasser schieden sich je 0.18 g *3.3-Dimethyl-indandion-(1.2)* (Xc) (= IXc) ab. Gelbe Kristalle (aus Eisessig) vom Schmp. und Misch-Schmp. 105–106° (Lit.²⁵⁾: 105°). Mit *o*-Phenylendiamin entstand das gleiche *Chinoxalin*-Derivat²⁵⁾ vom Schmp. und Misch-Schmp. 145–146°.

22) W. H. PERKIN JR., W. M. ROBERTS und R. ROBINSON, J. chem. Soc. [London] 101, 236 [1912].

23) Über analoge Verdrängungen von Nitron- durch Phenylhydrazon-Gruppen s. H. STAUDINGER und K. MIESCHER, Helv. chim. Acta 2, 554 [1919].

24) W. TRAUBE, H. OHLENDORF und H. ZANDER, Ber. dtsh. chem. Ges. 53, 1477 [1920].

25) C. F. KOELSCH und C. D. LECLAIRE, J. org. Chemistry 6, 526 [1941].

Umsetzung von IXc mit *O*-Methyl-hydroxylamin zum 2-(oder 1-?)-Methoxyimino-3.3-dimethyl-indanon-(1 bzw. 2) (IXd bzw. Xd): Nach 3stdg. Kochen von 0.87 g IXc mit 0.42 g *O*-Methyl-hydroxylammoniumchlorid in 10 ccm Methanol unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin schieden sich beim Erkalten und Zusetzen von Wasser 0.7 g farblose Kriställchen ab. Schmp. 75–76° (aus Methanol/Wasser). ν_{CO} 1730, $\nu_{\text{C=N}}$ 1540/cm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (202.2) Ber. C 70.9 H 6.45 N 6.89 Gef. C 70.8 H 6.55 N 7.14

Die Verseifung zu Xc erfolgte auch mit konz. Salzsäure sehr viel langsamer als die von IXb und Xb. Das Filtrat hatte keine reduzierenden Eigenschaften.

Isatin-Derivate (H. SELZER)

l-Methyl-isatin-3-methylnitron (XIb)

a) Zur Suspension von 3.6 g feingepulvertem *l*-Methyl-isatin-3-oxim (XIa)¹⁰⁾ in 10 ccm absol. Äther gab man allmählich unter Schütteln 100 ccm destillierte, äther. Diazomethan-Lösung. Die sofort einsetzende N₂-Entwicklung war nach 15–20 Min. beendet. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der orangefarbene Rückstand aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 3.4 g (87% d. Th.) gelbe Nadeln vom Schmp. 147–148°. ν_{CO} 1695, $\nu_{\text{C=N}}$ 1585/cm; keine OH-Bande.

b) Nach 2stdg. Kochen von 0.75 g *l*-Methyl-isatin (XIc) mit 0.42 g *N*-Methyl-hydroxylammoniumchlorid und 0.41 g Natriumacetat in 20 ccm Methanol fielen bei Zugabe von 20 ccm Wasser und Abkühlen 0.86 g (90% d. Th.) rotgelbe Kristalle aus, die wie vorstehend umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. 147–148°.

c) *Isatin-3-oxim* wurde nach W. BORSCHÉ und W. SANDER¹⁰⁾ mit Dimethylsulfat/Alkali umgesetzt. Das von den Autoren als *l*-Methyl-isatin-3-methoxim (XI d) angesprochene Produkt erwies sich durch Schmp. und Misch-Schmp. sowie IR-Spektrum als identisch mit XIb.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 63.1 H 5.30 N 14.7 Gef. C 63.1 H 5.19 N 14.6

Zur Verseifung wurden 2.0 g XIb mit 40 ccm halbkonz. Salzsäure 1 Stde. gekocht. Der beim Abkühlen ausfallende Niederschlag erwies sich, nach Umkristallisieren aus 60-proz. Methanol, durch Schmp. und Misch-Schmp. 132–134° als *l*-Methyl-isatin (XIc). Ausb. 90% d. Th. Das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung.

l-Methyl-isatin-3-*O*-methyloxim (XI d): Nach 1stdg. Kochen von 0.75 g IXc und 0.42 g *O*-Methyl-hydroxylammoniumchlorid in 20 ccm Methanol unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin fielen beim Verdünnen mit Wasser 0.81 g (85% d. Th.) *Methyloxim* aus. Aus Cyclohexan blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 114–115°.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 63.1 H 5.30 N 14.7 Gef. C 63.1 H 5.41 N 14.7

Thionaphthen-Derivate (H. SELZER)

Thionaphthenchinon-3-methylnitron (XIIb)

a) Zur Suspension von 3.6 g feingepulvertem Thionaphthenchinon-3-oxim (XIIa)²⁶⁾ in 10 ccm absol. Äther gab man allmählich 100 ccm destillierte, äther. Diazomethan-Lösung. Die lebhaftere N₂-Entwicklung war nach ca. 10 Min. beendet, worauf man i. Vak. eindampfte und den orangefarbenen Rückstand aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisierte. Ausb. 3.4 g (89% d. Th.) rote Kristalle vom Schmp. 99–100°. ν_{CO} 1667, $\nu_{\text{C=N}}$ 1587/cm.

b) Nach 2stdg. Kochen von 0.82 g Thionaphthenchinon (XIIc) und 0.42 g *N*-Methyl-hydroxylammoniumchlorid in 20 ccm Methanol unter Zugabe einiger Tropfen Pyridin fielen beim Ab-

²⁶⁾ A. REZDRICK, P. FRIEDLÄNDER und P. KOENIGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 41, 227 [1908].

kühlen 0.81 g braunrote Kristalle aus, die aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert wurden. Schmp. und Misch-Schmp. 99–100°.

$C_9H_7NO_2S$ (193.2) Ber. C 55.9 H 3.66 N 7.25 S 16.6
Gef. C 55.9 H 3.73 N 7.40 S 16.9

Zur Verseifung wurde 1.0 g *XIb* mit 30 ccm halbkonz. Salzsäure ca. 1 Stde. gekocht. Nach dem Abkühlen erstarrte das entstandene Öl; die wäbr. Schicht reduzierte Fehlingsche Lösung. Die Kristalle (0.8 g) zeigten aus Benzin (100–120°) den Schmp. und Misch-Schmp. 119–121° des Thionaphthenchinons (*XIc*).

Thionaphthenchinon-3-O-methyloxim (XIId): Bei 1 stdg. Kochen von 0.82 g *XIc* mit 0.42 g *O-Methyl-hydroxylammoniumchlorid* und einigen Tropfen Pyridin in 20 ccm Methanol wurde die zunächst rote Lösung gelb. Man gab 10 ccm Wasser hinzu, kühlte ab und kristallisierte aus Cyclohexan um. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 85°. Ausb. 0.85 g (88% d. Th.).

$C_9H_7NO_2S$ (193.2) Ber. C 55.9 H 3.66 N 7.25 S 16.6
Gef. C 55.8 H 3.56 N 7.13 S 16.7

o-Methylmercapto-phenylglyoxylsäure-methylester-methylnitron (XIII): 2.0 g umkristallisiertes *XIb* wurden mit 4 ccm Methanol übergossen, worauf man unter Schütteln 100 ccm destillierte, äther. Diazomethan-Lösung zugab. Die mäßige N_2 -Entwicklung war nach ca. 30 Min. beendet. Nach Eindampfen i. Vak. wurde der blaßgelbe Rückstand aus Methanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Farblose Kristalle vom Schmp. 140–142°, Ausb. 2.2 g (88% d. Th.). ν_{CO} 1725/cm (Ester-Carbonyl).

$C_{11}H_{13}NO_3S$ (239.3) Ber. C 55.2 H 5.47 N 5.86 S 13.4
Gef. C 55.2 H 5.22 N 5.91 S 13.4

Cyclopenten-Derivate (E.-A. HACKMANN)

2-Methylnitrono-3.4.5-triphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) (*XIVb*)

a) 1.0 g *XIVa* (durch Nitrosieren von 3.4.5-Triphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) oder Oximieren des Diketons *XIVc* erhalten²⁷⁾) wurde in 30 ccm absol. Äther suspendiert und nach Zugabe von 3 ccm Methanol unter Schütteln mit 30 ccm destillierter, äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Nach Beendigung der N_2 -Entwicklung wurde i. Vak. eingedampft und aus Äthanol unter Kohlezusatz umkristallisiert. Ausb. 1.0 g schwach gelbe Kriställchen vom Schmp. 155–156°. ν_{CO} 1667, $\nu_{C=N}$ 1565/cm.

b) Aus 1.0 g *XIVc* in 50 ccm Äthanol wurde nach Zugabe eines kleinen Überschusses einer konz., wäbr., mit NaOH neutralisierten Lösung von *N-Methyl-hydroxylammoniumchlorid* und kurzem Kochen eine gelbliche Lösung erhalten, aus der beim Abkühlen 1.0 g *XIVb* ausfiel. Schmp. und Misch-Schmp. 155–156°.

$C_{24}H_{19}NO_2$ (353.4) Ber. C 81.6 H 5.42 N 3.9 Gef. C 81.6 H 5.22 N 3.8

Die Verseifung des Nitrons erfolgte beim Kochen mit halbkonz. Salzsäure fast augenblicklich. Das in nahezu quantitat. Ausb. erhaltene 3.4.5-Triphenyl-cyclopenten-(3)-dion-(1.2) (*XIVc*) zeigte den Schmp. 161° (aus Eisessig) und gab mit einem durch Umoximieren von *XIVa* mit Formalin in Eisessig/HCl in nur 58% Ausb. erhaltenen Produkt²⁷⁾ keine Schmp.-Depression. Das Filtrat der Verseifungslösung reduzierte Fehlingsche Lösung schon in der Kälte.

2-Methoxyimino-3.4.5-triphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) (XIVd): Aus 3.0 g *XIVc* mit einem Überschuß einer mit Natronlauge neutralisierten konz., wäbr. Lösung von *O-Methyl-hydroxyl-*

²⁷⁾ C. F. KOELSCH und T. A. GEISSMAN, J. org. Chemistry 3, 480 [1939]; verbesserte Vorschrift: B. EISTERT und E.-A. HACKMANN, l. c. ^{1c)}, S. 125.

ammoniumchlorid in 50 ccm Äthanol. Nach 15 Min. Kochen hatte sich der rotgelbe Bodenkörper in ein farbloses Produkt umgewandelt. Ausb. fast quantitativ. Aus Eisessig farblose Nadeln vom Schmp. 180–181°. ν_{CO} 1685, $\nu_{C=N}$ 1587/cm.

$C_{24}H_{19}NO_2$ (353.4) Ber. C 81.6 H 5.42 N 3.9 Gef. C 81.7 H 5.52 N 3.6

Die Verseifung zu *XIVc* erfolgte nur langsam und war erst nach 1 Stde. Kochen mit konz. Salzsäure nahezu vollständig. Das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung nicht.

2-Methylnitrono-3.4-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) (*XVb*): 1.0 g feingepulvertes *XVa* (aus 3.4-Diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1) und n-Butylnitrit in Eisessig/HCl hergestellt²⁷) wurde in 30 ccm Äther suspendiert und mit 30 ccm destillierter, äther. Diazomethan-Lösung versetzt. Die zunächst schwache N_2 -Entwicklung wurde nach Zugabe von ca. 5 ccm Methanol lebhafter, wobei der Bodenkörper nach einigen Stdn. in Lösung ging und sich über Nacht Kristalle von *XVb* ausschieden. Nach Verjagen des Äthers wurde aus Äthanol umkristallisiert. Bläßgelbe Nadeln vom Schmp. 174–175°, Ausb. fast quantitativ. ν_{CO} 1685, $\nu_{C=N}$ 1587/cm.

$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3) Ber. C 77.9 H 5.42 N 5.0 Gef. C 77.7 H 5.50 N 5.0

Die Verseifung zum Diketon *XVc* erfolgte beim Kochen mit 30 ccm halbkonz. Salzsäure fast augenblicklich; nach 10 Min. Kochen war das zunächst entstandene Öl erstarrt. Das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung. Die Kristalle wurden aus Eisessig umkristallisiert. Ausb. ca. 90% d. Th. gelbe Nadeln vom Schmp. 180–181°. Der Misch-Schmp. mit einem durch Umoximieren von *XVa* mit Formaldehyd in Eisessig/HCl in nur 40–50-proz. Ausb. erhaltenen Präparat²⁷ zeigt keine Depression.

1-Methylnitrono-3.4-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) (*XVIb*)

a) 1.0 g feingepulvertes *XVIa* (aus 3.4-Diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(1.2) durch Umsetzen mit überschüss., mit Natronlauge neutralisierter Hydroxylammoniumchlorid-Lösung in Äthanol hergestellt¹³) wurde wie *XVa* mit Diazomethan umgesetzt. Das mit ca. 90% Ausb. erhaltene *XVIb* bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 175–176° (aus Äthanol). ν_{CO} 1685, $\nu_{C=N}$ 1587/cm.

b) 1.0 g Diketon *XVIc* wurde in 50 ccm Äthanol suspendiert und mit einem kleinen Überschuß konz., wäßr., mit Natronlauge neutralisierter *N-Methyl-hydroxylammoniumchlorid*-Lösung versetzt. Nach 15 Min. Kochen hatte sich der Bodenkörper unter Farbaufhellung in *XVIb* umgewandelt. Ausb. fast quantitativ. Gelbe Blättchen, Schmp. und Misch-Schmp. 175–176° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3) Ber. C 77.9 H 5.42 N 5.0 Gef. C 78.1 H 5.54 N 4.8

Die Verseifung zu *XVIc* (= *XVc*) erfolgte, wie beim isomeren *XVb*, rasch und mit fast quantitativ. Ausb. Schmp. und Misch-Schmp. 182° (aus Eisessig). Das Filtrat der Verseifungslösung reduzierte Fehlingsche Lösung.

1-Methoxyimino-3.4-diphenyl-cyclopenten-(3)-on-(2) (*XVIId*): Aus 1.0 g *XVIc* in 30 ccm Äthanol mit einem kleinen Überschuß von mit Natronlauge neutralisierter, konz., wäßr. *O-Methyl-hydroxylammoniumchlorid*-Lösung. Nach 15 Min. Kochen war alles gelöst. Beim Erkalten schieden sich gelbe Blättchen in fast quantitativ. Ausb. aus Schmp. 117–119° (aus wenig Äthanol). ν_{CO} 1690, $\nu_{C=N}$ 1585/cm.

$C_{18}H_{15}NO_2$ (277.3) Ber. C 77.9 H 5.42 N 5.0 Gef. C 78.0 H 5.46 N 5.0

Die Verseifung zu *XVc* war erst nach ca. 1 Stde. Kochen mit konz. Salzsäure nahezu vollständig. Schmp. und Misch-Schmp. 182° (aus Eisessig). Das Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung nicht.