

Horst Schwall und Manfred Regitz

## Synthese und Reaktionen benzokondensierter Hydrindantine

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

(Eingegangen am 20. Februar 1968)

■

2,2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo(bzw.-4.5;4'.5'-dibenzo)-biindanyl-(2.2') (**16** bzw. **24**) und einige Derivate werden durch aldolartige Kondensation eines 2-Acyloxy(bzw.-Hydroxy)-1.3-diketons mit einem vicinalen Triketon-hydrat synthetisiert. Die Reversibilität dieser Umsetzungen wird durch Abfangreaktionen plausibel gemacht, die die 1.3-Diketon-Komponente mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid (**6**, **14**) und Xanthidrol (**7**, **15**, **19**, **21**) eingeht.

■

Im Anschluß an eine Arbeit über Struktur und Reaktionen des Hydrindantins<sup>1)</sup> stellten wir, ausgehend von 4.5-Benzo-indandion-(1.3) (**1**), benzokondensierte Hydrindantine bzw. Derivate her und untersuchten deren Reaktionsverhalten.

Ein allgemeines Syntheseprinzip zur Herstellung solcher Verbindungen besteht in der aldolartigen Kondensation von acylierten 2-Hydroxy-indandionen-(1.3) mit entsprechenden Triketon-hydraten.

Ausgangsstoff zur Herstellung der 2-Acyloxy-4.5-benzo-indandione-(1.3) **3** ist 2-Diazo-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**2**), das seinerseits leicht aus 4.5-Benzo-indandion-(1.3) (**1**) durch Diazogruppen-Übertragung<sup>2)</sup> mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid zugänglich ist. Dieses addiert ebenso wie 2-Diazo-indandion-(1.3)<sup>3)</sup> Triphenylphosphin zum Triphenylphosphazin **5**, welches beim Behandeln mit Äthanol/Salzsäure quantitativ zum Hydrazon **4** gespalten wird<sup>4)</sup>.

Die Umwandlung von **2** in 2-Acetoxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**3b**) mit Eisessig in Gegenwart von Kupfer ist bereits bekannt<sup>1)</sup>; analog erhält man 2-Formyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**3a**) beim Arbeiten in Ameisensäure. 2-Benzoyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**3c**) entsteht aus **3b** durch alkalische Verseifung zum Endiolat und anschließende Benzoylierung<sup>5)</sup>.

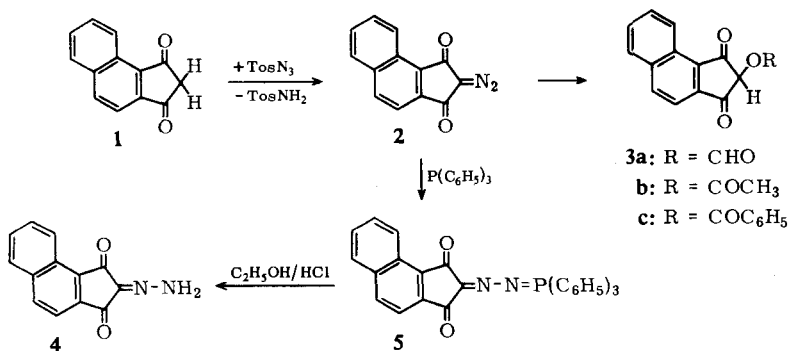
1) M. Regitz, H. Schwall, G. Heck †, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690**, 125 (1965).

2) Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 723 (1967).

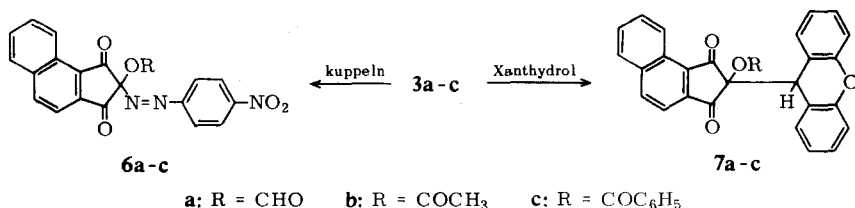
3) G. Holt und D. K. Wall, J. chem. Soc. [London] **1965**, 1428.

4) Über ähnliche Spaltungen bei Phosphazinen von Diacyldiazomethanen s. u. a. M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

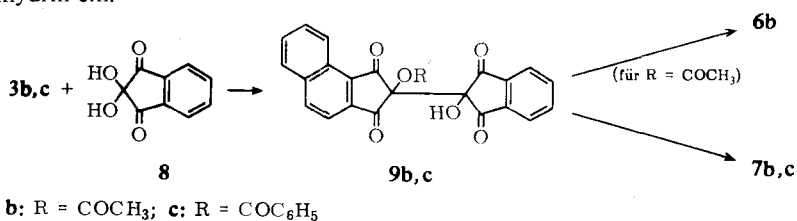
5) Zur analogen Herstellung von 2-Benzoyloxy-indandion-(1.3) s. M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964).



Zur Charakterisierung der 2-Acyloxy-4,5-benzo-indandione-(1,3) **3a–c** eignet sich sowohl die Kupplungsreaktion mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zu den Azoverbindungen **6a–c**<sup>6)</sup> als auch die Umsetzung mit Xanthydro, die unter Wasserabspaltung zu den Xanthy-Verbindungen **7a–c** führt.



**3b** kondensiert, wie bereits bekannt, mit Ninhydrin (**8**) in Äthanol zu 2'-Hydroxy-2-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4,5-benzo-biindanyl-(2,2') (**9b**)<sup>1)</sup>; **3c** reagiert analog zum Benzoylderivat **9c**. **3a** dagegen ging selbst bei tagelangem Erhitzen, auch auf Zusatz einiger Tropfen Triäthylamin oder konzentrierter Schwefelsäure, keine Reaktion mit Ninhydrin ein.

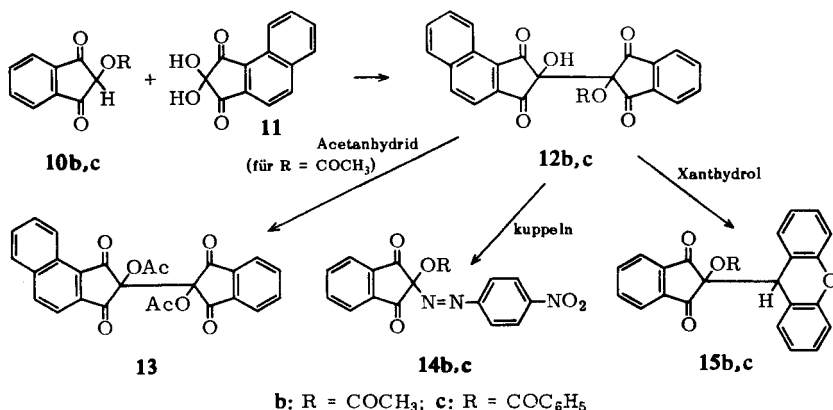


Verbindungen der Struktur **9**, die durch Kondensation des aciden  $\alpha$ -H-Atoms von **3** mit einer OH-Gruppe von **8** entstehen, zeigen die typischen Eigenschaften von Aldoladditionsprodukten, d. h. sie zerfallen wieder leicht in die Ausgangskomponenten<sup>7)</sup>. Der Acyloxy-Teil läßt sich durch die bereits zuvor erwähnte Kupplungsreaktion und durch Umsetzung mit Xanthydro abfangen, wie die bereits bekannte Reaktion **9b**  $\rightarrow$  **6b**<sup>1)</sup> sowie die Umwandlungen **9b**  $\rightarrow$  **7b** und **9c**  $\rightarrow$  **7c** zeigen.

<sup>6)</sup> Die Herstellung von **6b** aus **3b** ist bereits in Lit.<sup>1)</sup> beschrieben.

<sup>7)</sup> Vgl. E. S. Gould, Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie, S. 460, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962.

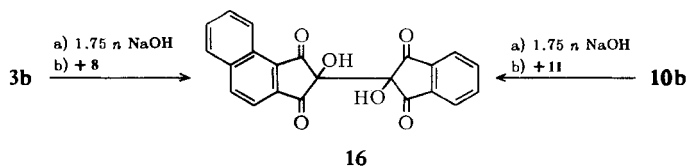
Die zu **9** isomeren Glykolderivate **12**, bei denen die Stellung der OH- und OR-Gruppe vertauscht ist, wurden analog durch Kondensation der 2-Acyloxy-indandione-(1.3) **10** mit 4.5-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat (**11**) in Äthanol hergestellt. **12 c** addiert beim Umkristallisieren aus Äthanol 1 Mol des Lösungsmittels, das aber bei 100°/30 Torr abgegeben wird<sup>8)</sup>.



Die Verbindungen **12** zeigen naturgemäß analoge Eigenschaften wie ihre Isomeren **9**. Mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid entstehen die bereits bekannten Azoverbindungen **14b** und **c**<sup>5)</sup>. Die Umsetzung mit Xanthhyrol führt zu den 2-Acyloxy-2-[xanthyl-(9)]-indandionen-(1.3) **15b** und **c**, die mit den aus **10b** und **c** und Xanthhyrol erhaltenen Produkten identisch waren<sup>1)</sup>.

Bei der Einwirkung von Acetanhydrid auf **12b** entstand das bereits aus **9b** analoge Weise erhaltene Diacetoxyderivat **13**<sup>1)</sup>. Letztere Reaktion beweist gleichzeitig, daß die bei der aldolartigen Kondensation neu geknüpfte Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung jeweils die 2-Stellung der Ausgangskomponenten verbindet.

Das benzokondensierte Hydrindantin **16** entsteht glatt bei der sauren Verseifung des Acetylderivates **9b**. Daneben ist es einmal aus 2-Hydroxy-indandion-(1.3) (**17**) und 4.5-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat (**11**), zum anderen aus 2-Hydroxy-4.5-benzoindandion-(1.3) (**18**) und Ninhydrin (**8**) zugänglich. In beiden Fällen ist es nicht notwendig, das 2-Hydroxy-1.3-diketon in Substanz zu isolieren; man spaltet vielmehr die Acetoxy-Verbindungen **10b** bzw. **3b** im basischen Medium zum Endiolat und setzt diesem nach Ansäuern das entsprechende Triketon zu<sup>9)</sup>.

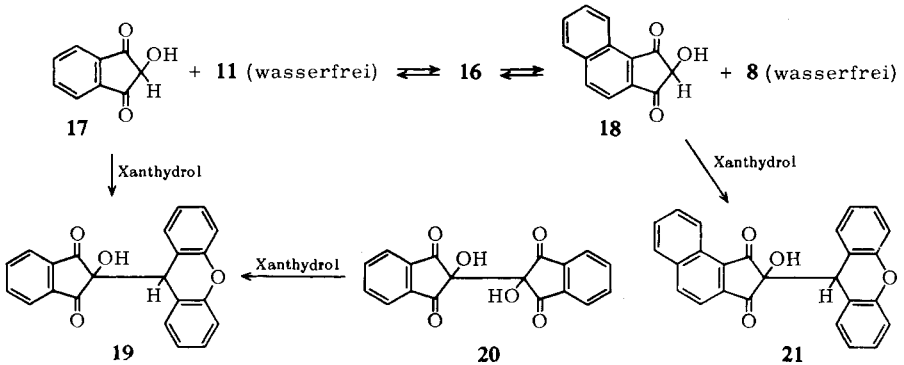


<sup>8)</sup> Der Grundkörper dieser Verbindungsklasse, das Hydrindantin, kristallisiert mit 2 Moll. Wasser. Weitere Beispiele s. a. Lit.<sup>1)</sup>.

<sup>9)</sup> Analoge Synthese des Hydrindantins s. Lit.<sup>1)</sup>.

Je nach Reaktionsbedingungen kristallisiert **16** mit 1 bzw.  $\frac{1}{2}$  Mol Wasser, das jedoch durch 8stdg. Erhitzen auf  $100^\circ/50$  Torr leicht entfernt werden kann.

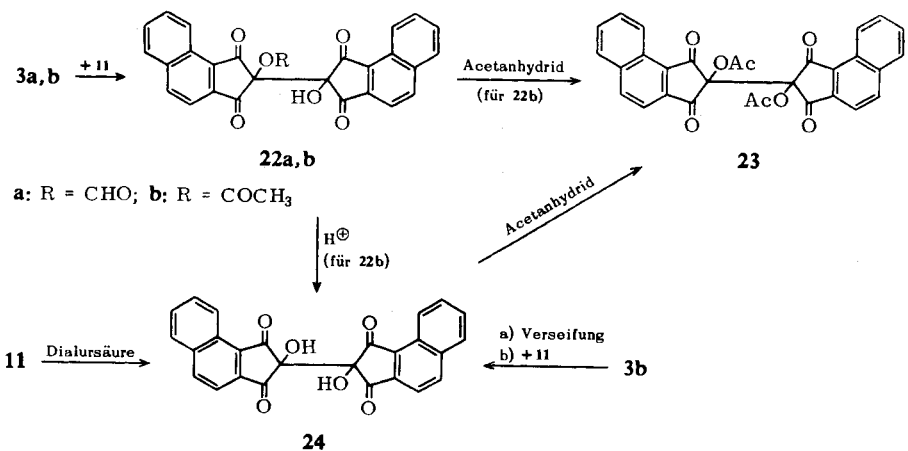
Das unsymmetrische Glykol **16** war auch im Hinblick auf seine Zerfallsprodukte in organischen Lösungsmitteln interessant.



Die in Äthanol mit Xanthhyrol durchgeführte Reaktion lieferte ein gelbes Öl, aus dem nur **21** isoliert werden konnte. Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung des Reaktionsproduktes ließ weiterhin 4.5-Benzo-indandion-(1.2.3) (wasserfreies **11**) erkennen, was den Schluß nahelegt, daß **16** in Lösung reversibel nach beiden möglichen Richtungen zerfällt.

Unabhängig davon entsteht **19** aus rein hergestelltem 2-Hydroxy-indandion-(1.3) (**17**) und Xanthhyrol. Zum gleichen Produkt gelangt man, wenn man Hydrindantin (**20**) statt **17** einsetzt, womit erneut gezeigt wird, daß auch dieses in Lösung zumindest teilweise im Sinne einer Retroaldolreaktion zerfällt (s. l. c.<sup>1)</sup>).

Zur Synthese von **21** wurde **3b** mit 1.75 *n* NaOH verseift und das nach dem Ansäuern anfallende braune Harz, das zumindest teilweise aus **18** bestehen mußte, ohne weitere Reinigung mit Xanthhyrol in Äthanol erhitzt.



Aldolartige Kondensation der 2-Acyloxy-4.5-benzo-indandione-(1.3) **3a** und **3b** mit 4.5-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat (**11**) liefert die monoacylierten Dibenzohydrindantine **22a** (84%) und **22b** (91%).

Die IR-Spektren (KBr) zeigten im Einklang mit den Strukturformeln OH-Banden bei 3367 bzw. 3414/cm. Im Falle von **22b** wurde die OH-Gruppe auch durch Verestern mit Acetanhydrid zum Diacetat **23** nachgewiesen.

Wie zu erwarten, lieferte die Umsetzung der Monoester **22a** und **b** mit Xanthydrol die 2-Acyloxy-2-[xanthyl-(9)]-4.5-benzo-indandione-(1.3) **7a** und **b**, die mit den aus den 2-Acyloxy-4.5-benzo-indandionen-(1.3) **3a** und **b** und Xanthydrol erhaltenen Produkten identisch waren.

Zur Darstellung des **22** bzw. **23** zugrunde liegenden Glykols **24** wurden die folgenden Wege beschritten: Zunächst liefert die Umsetzung des Triketon-hydrates **11** mit Dialursäure ein gelbes Produkt, dessen Analyse zeigte, daß es sich um ein Äthanol-Addukt von **24** handelte<sup>10)</sup>; die äthanolfreie Substanz konnte durch 14stdg. Erhitzen auf 100°/50 Torr erhalten werden. In Analogie zum Hydrindantin (**20**) nimmt das solvensfreie **24** beim Behandeln mit heißem Wasser 2 Moll. Kristallwasser auf, die beim Trocknen (100°/30 Torr) ebenfalls wieder abgegeben werden.

Daneben läßt sich **24** auch von **3b** ausgehend herstellen: Alkalische Verseifung liefert nach Ansäuern ein braunes Harz, welches, wie oben bereits gezeigt, 2-Hydroxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**18**) enthält; auf Zusatz von **11** entsteht in glatter Reaktion das Dibenzohydrindantin **24**. Schließlich erhält man **24** auch bei der sauren Verseifung von **22b**.

Die Umsetzung von **24** mit Acetanhydrid führt zum Diacetat **23**, identisch mit dem aus **22b** hergestellten, und bestätigt somit die Glykolstruktur. Daneben macht die Umsetzung von **24** mit Xanthydrol in Äthanol, die **21** liefert, erneut die enge strukturelle und reaktive Verwandtschaft zum Hydrindantin (**20**) deutlich.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit. Unser Dank gilt ferner dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Bereitstellung eines Stipendiums (H. S.).

## Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4 aufgenommen. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikro-Methode von *Walisch*<sup>11)</sup> ausgeführt. Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

### Herstellung der 2-Acyloxy-4.5-benzo-indandione-(1.3) und Kondensation mit Ninhydrin und 4.5-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat

2-Triphenylphosphazino-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**5**): Die Lösung von 2.3 g 2-Diazo-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**2**) und 2.7 g Triphenylphosphin in 50 ccm absol. Acetonitril wird 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen engt man auf etwa  $\frac{1}{5}$  des Volumens ein, beläßt

<sup>10)</sup> Zur Reduktion von Ninhydrin zu Hydrindantin mit Dialursäure und anderen Endiolen s. S. *Ruhemann*, J. chem. Soc. [London] **99**, 1306 (1911); E. S. *West* und E. R. *Rinehart*, J. biol. Chemistry **146**, 105 (1942).

<sup>11)</sup> W. *Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

nach Anreiben noch 1 Stde. bei  $-20^{\circ}$  und saugt ab. Ausb. 4.5–4.7 g (89–93%) ziegelrotes Rohprodukt vom Schmp.  $116^{\circ}$ . Aus absol. Acetonitril ziegelrote Kristalle vom Schmp.  $119^{\circ}$ .

$C_{31}H_{21}N_2O_2P$  (484.5) Ber. C 76.84 H 4.37 N 5.79 Gef. C 77.0 H 4.29 N 5.4

*2-Hydrazono-4.5-benzo-indandion-(1.3)* (4): 1.0 g **5** wird in 30 ccm 80proz. Äthanol suspendiert, unter Rühren langsam mit 6 Tropfen konz. Salzsäure versetzt und die gelbe Suspension nach 40 Min. abgesaugt. Ausb. 0.45 g (97%) gelbes Rohprodukt vom Zers.-P.  $214^{\circ}$ . Aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Zers.-P.  $216^{\circ}$ . IR (KBr): 3390, 3344 und 3195 (NH), 1712 und 1672/cm (CO).

$C_{13}H_8N_2O_2$  (224.2) Ber. C 69.65 H 3.60 N 12.50 Gef. C 69.3 H 3.47 N 12.7

*2-Formyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3)* (3a): 2.65 g **2** werden bei mäßigem Erwärmen in 50 ccm Ameisensäure gelöst und bei  $80^{\circ}$  unter Rühren mit 1.0 g Kupferpulver versetzt. Den sich rasch entwickelnden Stickstoff fängt man über einer pneumatischen Wanne auf [in 2 Min. 268 ccm (100%)]. Man filtriert, reinigt mit Tierkohle und versetzt die erkaltete Lösung unter Rühren tropfenweise mit 40 ccm Wasser: 2.0 g (70%) grün-gelbes Rohprodukt vom Zers.-P.  $149-151^{\circ}$ . Aus n-Butanol gelbliche Nadelchen vom Zers.-P.  $151^{\circ}$ . IR (KBr): 1767 und 1727/cm (CO).

$C_{14}H_8O_4$  (240.2) Ber. C 70.00 H 3.36 Gef. C 69.4 H 3.47

*2-Benzoyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3)* (3c): 2.5 g **3b**<sup>1)</sup> werden mit 16.4 ccm 1.75 n NaOH 30 Min. unter Stickstoff gerührt, die entstehende tiefblaue Lösung mit 2.8 g Benzoylchlorid versetzt und 40 Min. kräftig geschüttelt. Man erhält ein braunes Harz, welches nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol rötliche Kristalle liefert. Ausb. 0.7 g (22%) rohes **3c** vom Schmp.  $150-153^{\circ}$ . Aus Äthanol farblose Nadelchen vom Schmp.  $175-177^{\circ}$ . IR (KBr): 1757 und 1715/cm (CO).

$C_{20}H_{12}O_4$  (316.3) Ber. C 75.94 H 3.83 Gef. C 75.8 H 3.82

*2'-Hydroxy-2-benzoyloxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo-biindanyl-(2.2')* (9c): 1.4 g **3c** in 60 ccm Äthanol werden mit einer Lösung von 0.8 g Ninhydrin (**8**) in 10 ccm Äthanol versetzt und unter Rückfluß gekocht. Nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kristalle aus, die nach Abkühlen abgesaugt werden. Ausb. 1.5 g (71%) gelbes Rohprodukt vom Zers.-P.  $227-228^{\circ}$ . IR (KBr): 3378 (OH) und 1727/cm (CO).

$C_{29}H_{16}O_7$  (476.4) Ber. C 73.11 H 3.39 Gef. C 73.2 H 3.53

*2-Hydroxy-2'-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo-biindanyl-(2.2')* (12b): Zu 2.05 g *2-Acetoxy-indandion-(1.3)*<sup>5)</sup> (**10b**) in 90 ccm Äthanol gibt man 2.30 g *4.5-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat*<sup>12)</sup> (**11**) und kocht 30 Min. unter Rückfluß. Nach einiger Zeit scheiden sich aus der rötlichen Lösung Kristalle aus. Man läßt erkalten und filtriert: Ausb. 3.4 g (82%) gelbliches Rohprodukt vom Schmp.  $200-202^{\circ}$ . Aus n-Butanol hellgelbe Blättchen, Schmp.  $201-202^{\circ}$ . IR (KBr): 3425 (OH), 1751 und 1724/cm (CO).

$C_{24}H_{14}O_7$  (414.4) Ber. C 69.56 H 3.41 Gef. C 68.8 H 3.49

*2-Hydroxy-2'-benzoyloxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo-biindanyl-(2.2')* (12c): Zu 2.3 g *2-Benzoyloxy-indandion-(1.3)*<sup>5)</sup> (**10c**) in 90 ccm Äthanol gibt man 2.0 g **11**<sup>12)</sup> und kocht 2 Stdn. unter Rückfluß. Man filtriert die siedend heiße Lösung von wenig Ungelöstem ab und läßt erkalten. Hierbei kristallisieren 3.5 g (77%) gelbes Rohprodukt vom Schmp.  $200-202^{\circ}$  aus. Aus Äthanol bläßgelbe Nadelchen des Äthanol-Adduktes vom Schmp.  $202-203^{\circ}$ . IR (KBr): 3448, 3195 (OH) und 1739/cm (CO).

$C_{29}H_{16}O_7 \cdot C_2H_5OH$  (522.5) Ber. C 71.25 H 4.24 Gef. C 70.9 H 4.19

<sup>12)</sup> R. Meier und H. G. Lotter, Chem. Ber. **90**, 225 (1957).

Durch 8stdg. Belassen im Vak.-Trockenschrank bei 100°/30 Torr erhält man die solvensfreie Verbindung; Schmp. unverändert 202–203°. IR (KBr): breite Bande mit Schwerpunkt bei 3413 (OH) und 1730/cm (CO).

$C_{29}H_{16}O_7$  (476.4) Ber. C 73.11 H 3.39 Gef. C 72.9 H 3.64

2,2'-Diacetoxy-1,3,1',3'-tetraoxo-4,5-benzo-biindanyl-(2,2') (**13**): 1.5 g **12b** werden mit 15 ccm Acetanhydrid unter Rückfluß gekocht. Nachdem sich eine rotbraune Lösung gebildet hat, hält man weitere 45 Min. unter Rückfluß, filtriert und fügt nach Erkalten unter Anreiben langsam 10 ccm Wasser zu. Das sich zunächst abscheidende Öl kristallisiert nach einiger Zeit zu beigefarbenen Kristallen. Ausb. 1.6 g (96%) rohes **13** vom Schmp. 255°. Aus n-Butanol oder Xylol farblose Blättchen vom Schmp. 268–270° (Lit.<sup>1)</sup>: 263–264°.

2,2'-Dihydroxy-1,3,1',3'-tetraoxo-4,5-benzo-biindanyl-(2,2') (**16**)

a) Aus 2-Acetoxy-4,5-benzo-indandion-(1,3) (**3b**): 2.5 g **3b** werden mit 16.4 ccm 1.75 n NaOH 30 Min. unter Stickstoff gerührt. Die tiefblaue Lösung wird mit 50proz. Essigsäure angesäuert, wobei ein braunes Harz ausfällt, das durch Kochen mit der notwendigen Menge Äthanol in Lösung gebracht wird. Hierzu fügt man 1.8 g Ninhydrin (**8**) in 15 ccm Äthanol, rührt 3–4 Stdn., beläßt über Nacht bei Raumtemp. und filtriert. Ausb. 1.3 g (34%) rohes **16**. Aus Benzol blaßgelbes Semihydrat vom Zers.-P. 138–140°. IR (KBr): 3425 und 3096 (OH), 1736 und 1712/cm (CO).

$C_{22}H_{12}O_6 \cdot 1/2 H_2O$  (381.3) Ber. C 69.30 H 3.44 Gef. C 69.7 H 3.54

Bei 8stdg. Erhitzen auf 100°/50 Torr wird wasserfreies **16** erhalten. Hierbei verfärbt sich die Substanz etwas bräunlich; Zers.-P. ca. 205° (> 110° Dunkelfärbung). IR (KBr): 3413 (OH), 1742 und 1712/cm (CO).

$C_{22}H_{12}O_6$  (372.3) Ber. C 70.97 H 3.25 Gef. C 71.6 H 3.23

b) Aus 2-Acetoxy-indandion-(1,3) (**10b**): 2.05 g **10b**<sup>5)</sup> werden mit 20 ccm 1.75 n NaOH hydrolysiert (30 Min. unter Stickstoff), mit Essigsäure angesäuert und mit einer Lösung von 2.3 g 4,5-Benzo-indantrion-(1,2,3)-hydrat<sup>12)</sup> (**11**) in einem Gemisch aus 40 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser versetzt. Man rührt noch 1 Stde. und saugt ab. Ausb. 3.8 g (97%) beigefarbenes Rohprodukt vom Zers.-P. 135–137°; aus Benzol farblose Kristalle des Monohydrats vom Zers.-P. 138–140°. IR (KBr): 3425 und 3096 (OH), 1739 und 1715/cm (CO).

$C_{22}H_{12}O_6 \cdot H_2O$  (390.4) Ber. C 67.68 H 3.62 Gef. C 67.9 H 3.72

Entwässern analog a) liefert das gleiche solvensfreie **16** (IR-Vergleich).

c) Aus 2'-Hydroxy-2-acetoxy-1,3,1',3'-tetraoxo-4,5-benzo-biindanyl-(2,2') (**9b**): 0.7 g **9b**<sup>1)</sup> werden in 40 ccm 6 n HCl suspendiert und 3–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten rührt man noch weitere 2 Tage. Ausb. 0.5 g (70%) Monohydrat vom Zers.-P. 135°. Reinigung wie unter b). Identitätsnachweis mit dem nach b) erhaltenen Produkt durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich.

2'-Hydroxy-2-formyloxy-1,3,1',3'-tetraoxo-4,5;4',5'-dibenzo-biindanyl-(2,2') (**22a**): Eine Mischung von 1.2 g **3a** und 1.15 g **11**<sup>12)</sup> wird in 90 ccm Äthanol suspendiert und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die nach einigem Kochen entstehende gelbe Lösung scheidet beim Erkalten und Eingengen auf die Hälfte des Volumens 1.9 g (84%) gelbe Kristalle, Zers.-P. 204–207°, ab. Aus n-Butanol bei anschließendem Auswaschen mit Äthanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 208–209°. Die Substanz enthält wechselnde Mengen Lösungsmittel. Die solvensfreie Verbindung erhält man durch 8stdg. Trocknen bei 100°/30 Torr. Zers.-P. unverändert 208–209°. IR (KBr): 3367 (OH), 1745 und 1718/cm (CO).

$C_{27}H_{14}O_7$  (450.4) Ber. C 72.00 H 3.14 Gef. C 72.0 H 3.22

*2'-Hydroxy-2-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**22b**): Zu 2.55 g **3b** in 90 ccm Äthanol gibt man 2.3 g **11**<sup>12)</sup> und erhält nach einiger Kochdauer eine rote Lösung, aus der sich alsbald gelbe Kristalle abscheiden. Man erhitzt weitere 40 Min., läßt erkalten und filtriert. Ausb. 4.2 g (91%) Rohprodukt vom Schmp. 202–204°. Aus n-Butanol gelbe Kristalle, Schmp. 208°. IR (KBr): 3413 (OH), 1754, 1742 und 1715/cm (CO).

$C_{28}H_{16}O_7$  (464.4) Ber. C 72.41 H 3.48 Gef. C 71.6 H 3.51

*2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**24**)

a) Aus *4.5-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat* (**11**): Zu einer siedend heißen Lösung von 2.28 g **11**<sup>12)</sup> in 30 ccm Äthanol fügt man eine ebenfalls siedende Lösung von 0.72 g *Dialursäure*<sup>13)</sup> in 10 ccm Wasser. Beim Abkühlen und Anreiben erhält man 2.1 g (89%) Rohprodukt vom Zers.-P. 200–205°. Aus n-Butanol bei anschließendem Waschen mit Äthanol blaßgelbes *Äthanol-Addukt* vom Zers.-P. 229–231°. IR (KBr): 3497 und 3401 (OH), 1754, 1736 und 1715/cm (CO).

$C_{26}H_{14}O_6 \cdot C_2H_5OH$  (468.5) Ber. C 71.77 H 4.30 Gef. C 70.8 H 4.23

Solvensfreies **24** erhält man durch 14stdg. Erhitzen auf 100°/50 Torr; Zers.-P. unverändert 229–231°. IR (KBr): 3401 (OH), 1748 und 1712/cm (CO).

$C_{26}H_{14}O_6$  (422.4) Ber. C 73.93 H 3.34 Gef. C 73.8 H 3.28

Behandelt man die solvensfreie Substanz einige Zeit mit heißem Wasser, so nimmt sie 2 Moll. Wasser auf; Zers.-P. unverändert 229–231°. IR (KBr): 3497 und 3067 (OH), 1733 und 1709/cm (CO).

$C_{26}H_{14}O_6 \cdot 2 H_2O$  (458.4) Ber. C 68.12 H 3.96 Gef. C 67.8 H 3.92

b) Aus *2-Acetoxy-4.5-benzo-indandion-(1.3)* (**3b**): 2.5 g **3b** werden mit 20.5 ccm 1.75 n NaOH 30 Min. unter Stickstoff gerührt. Die tiefblaue Lösung wird mit Eisessig angesäuert, das ausgefallene braune Harz durch Erhitzen in Lösung gebracht und mit 2.25 g **11**<sup>12)</sup> in 40 ccm 50proz. Essigsäure versetzt. Man rührt bei Raumtemp. über Nacht, filtriert und wäscht gut mit Äthanol nach. Ausb. 3.5 g (75%) *Äthanol-Addukt*. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

c) Aus *2'-Hydroxy-2-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**22b**): 0.8 g **22b** werden in 20 ccm halbkonz. Salzsäure suspendiert und unter häufigem Schütteln 7–8 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen wird filtriert und mit Äthanol gewaschen. Ausb. 0.7 g (84%) **24** (*Äthanol-Addukt*). Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

*2.2'-Diacetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**23**)

a) Aus *2'-Hydroxy-2-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**22b**): 1.4 g **22b** werden in 15 ccm *Acetanhydrid* suspendiert und 3–4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Die orangerote Lösung scheidet beim Erkalten 1.1 g (72%) gelbliches Rohprodukt vom Schmp. 277–279° aus. Aus n-Butanol farblose Kristalle, Schmp. 278–280°. IR (KBr): 1736 und 1724/cm (CO).

$C_{30}H_{18}O_8$  (506.5) Ber. C 71.14 H 3.59 Gef. C 71.3 H 3.67

b) Aus *2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**24**): 1.4 g **24** (*Äthanol-Addukt*) werden in 30 ccm *Acetanhydrid* suspendiert und 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach wenigen Min. entsteht eine klare rote Lösung, die beim Abkühlen und Anreiben 0.7–0.9 g (46–59%) **23** liefert. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

<sup>13)</sup> R. S. Tipson, Org. Syntheses, Coll. Vol. 4, 28 (1963).



## Umsetzungen mit XanthydroI

*2-Formyloxy-2-[xanthyI-(9)]-4.5-benzo-indandion-(1.3) (7a)*

a) Aus *2-Formyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (3a)*: Zu einer siedend heißen Lösung von 1.2 g **3a** in 50 ccm Äthanol gibt man die heiße Lösung von 1.0 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> in 15 ccm Äthanol und hält 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Abkühlen erhält man 1.5 g (71 %) leicht gelbes Rohprodukt vom Schmp. 218–219°. Aus n-Butanol blaßgelbe Blättchen vom Schmp. 222 bis 224°. IR (KBr): 1754, 1727 und 1715/cm (CO).

$C_{27}H_{16}O_5$  (420.4) Ber. C 77.13 H 3.84 Gef. C 77.3 H 3.88

b) Aus *2'-Hydroxy-2-formyloxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**22a**): 0.5 g **22a**, in 60 ccm Äthanol suspendiert, werden mit 0.3 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> unter Rückfluß erhitzt. Nach 2–3 Stdn. entsteht eine klare gelbe Lösung, die weitere 6 Stdn. erhitzt wird. Nach Abkühlen engt man auf die Hälfte ein und beläßt noch einige Zeit bei –20°. Ausb. 0.25–0.30 g (53–64 %) rohes **7a** vom Schmp. 212–214°. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

*2-Acetoxy-2-[xanthyI-(9)]-4.5-benzo-indandion-(1.3) (7b)*

a) Aus *2-Acetoxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (3b)*: Zu 1.0 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> in wenig Äthanol fügt man 1.28 g **3b** in der notwendigen Menge Äthanol und hält 1 Stde. unter Rückfluß. Beim Abkühlen und Anreiben erhält man 1.0 g (45 %) rohes **7b** vom Schmp. 215°. Aus n-Butanol blaßgelbe Nadeln vom Schmp. 219–220°. IR (KBr): 1745 und 1712/cm (CO).

$C_{28}H_{18}O_5$  (434.5) Ber. C 77.39 H 4.18 Gef. C 77.3 H 4.22

b) Aus *2'-Hydroxy-2-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo-biindanyl-(2.2')* (**9b**): 1.2 g **9b**<sup>1)</sup> werden mit 0.56 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> in 100 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. entsteht eine klare gelbe Lösung, die weitere 8–10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt wird. Man läßt erkalten und reibt an. Hierbei kristallisieren 0.4–0.6 g (32–47 %) farbloses **7b**. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

c) Aus *2'-Hydroxy-2-acetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2')* (**22b**): Aus 1.7 g **22b** und 0.8 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> werden analog b) 1.0 g (63 %) rohes **7b** erhalten. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

*2-Benzoyloxy-2-[xanthyI-(9)]-4.5-benzo-indandion-(1.3) (7c)*

a) Aus *2-Benzoyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (3c)*: 0.3 g **3c** in 30 ccm heißem Äthanol werden mit 0.5 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und auf Raumtemp. abgekühlt. Man engt etwa zur Hälfte ein und beläßt über Nacht bei –20°. Ausb. 0.45 g (95 %) schmutziggelbes Rohprodukt vom Schmp. 208–210°. Aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Schmp. 219–220°. IR (KBr): 1745 und 1706/cm (CO).

$C_{33}H_{20}O_5$  (496.5) Ber. C 79.83 H 4.06 O 16.11 Gef. C 79.6 H 4.12 O 16.1

b) Aus *2'-Hydroxy-2-benzoyloxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo-biindanyl-(2.2')* (**9c**): Die Suspension von 0.4 g **9c** in 30 ccm Äthanol wird mit 0.35 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> versetzt und unter Rühren 8 Stdn. zum Sieden erhitzt. Man filtriert heiß von wenig Ungelöstem ab, engt das Filtrat stark ein und filtriert. Ausb. 0.2 g (48 %) rohes **7c**. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

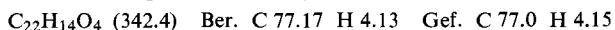
*2-Acetoxy-2-[xanthyI-(9)]-indandion-(1.3) (15b)*: Aus 1.15 g **12b** und 0.56 g *XanthydroI*<sup>14)</sup> erhält man analog vorstehendem Versuch b) (5 Stdn. Erhitzen) 0.9 g (84 %) rohes **15b**, Schmp. 227°. Aus n-Butanol farblose Blättchen vom Schmp. 228–231° (Lit.<sup>1)</sup>: 228–231°).

<sup>14)</sup> A. F. Hollemann, Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 554 (1941).

2-Benzoyloxy-2-[xanthy(9)]-indandion-(1.3) (**15c**): Aus 1.0 g **12c** und 0.5 g Xanthyrol<sup>14</sup>) werden analog **7c** bei 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß 0.8 g (93%) reines **15c** vom Schmp. 256—258° (Lit.<sup>1)</sup>: 257—258° erhalten.

2-Hydroxy-2-[xanthy(9)]-indandion-(1.3) (**19**)

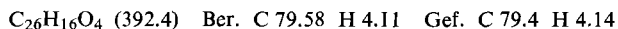
a) Aus 2-Hydroxy-indandion-(1.3) (**17**): Die Lösung von 1.1 g Xanthyrol<sup>14</sup>) und 0.85 g sublimiertem **17**<sup>5)</sup> in 25 ccm Äthanol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten und Anreiben erhält man 1.5 g (83%) farbloses Rohprodukt vom Schmp. 191—193°. Aus Äthanol farblose Blättchen vom Schmp. 194°. IR (KBr): 3425 (OH), 1745 und 1712/cm (CO).



b) Aus 2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-biindanyl-(2.2') (Hydrindantin, **20**): 0.6 g **20**<sup>1)</sup> (wasserfrei) werden in 70 ccm Äthanol suspendiert und mit 0.5 g Xanthyrol<sup>14</sup>) 7 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man läßt erkalten, engt auf ca. 20 ccm ein, beläßt noch 1 Stde. bei -20° und filtriert. Ausb. 0.4 g (62%) rohes **19**. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

2-Hydroxy-2-[xanthy(9)]-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**21**)

a) Aus 2-Acetoxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**3b**): 2.0 g **3b** werden mit 16.4 ccm 1.75 n NaOH versetzt und 30 Min. unter Stickstoff gerührt. Die tiefblaue Lösung wird mit Eisessig auf pH 5 gebracht, wobei ein braunes Harz ausfällt. Man filtriert, nimmt das Harz in 60 ccm Äthanol auf, reinigt mit Tierkohle, versetzt das Filtrat mit 1.8 g Xanthyrol<sup>14</sup>) und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Aus der dunkelbraunen Lösung scheiden sich nach dem Einengen auf ca. 30 ccm 0.85 g (27%) gelbliche Kristalle vom Schmp. 207—209° ab. Aus n-Butanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 217°. IR (KBr): 3322 (OH), 1745 und 1709/cm (CO).



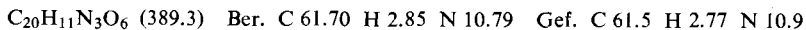
b) Aus 2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5-benzo-biindanyl-(2.2') (**16**): Die Suspension von 0.6 g **16** (Monohydrat) und 0.5 g Xanthyrol<sup>14</sup>) in 70 ccm Äthanol wird 4 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Beim Einengen erhält man ein gelbes, etwas öliges Produkt, welches nach Umkristallisieren aus n-Butanol 0.2 g (33%) rohes **21** vom Schmp. 212° liefert. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

Die dünnschichtchromatographische Untersuchung (Kieselgel GF<sub>254</sub> n. Stahl; Hexan/Äther [70/30]) des obigen Rohproduktes zeigt mehrere Flecke. Die R<sub>F</sub>-Werte zweier dieser Flecke stimmen mit denen von **21** und **11** überein.

c) Aus 2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-4.5;4'.5'-dibenzo-biindanyl-(2.2') (**24**): Analog b) erhält man aus 0.7 g **24** (Äthanol-Addukt) und 0.5 g Xanthyrol<sup>14</sup>) (9—10stdg. Erhitzen) 0.15 g (25%) rohes **21**. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

### Umsetzungen mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid

2-[4-Nitro-benzolazo]-2-formyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**6a**): 1.2 g **3a** werden in der Siedehitze in 50 ccm Äthanol gelöst und unter Rühren im Eisbad mit einem 20proz. Überschuß an 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung<sup>15)</sup> tropfenweise versetzt. Aus der gelben Lösung scheiden sich Kristalle aus, die man noch 90 Min. im auftauenden Eisbad rührt. Ausb. 1.6 g (82%) Rohprodukt vom Zers.-P. 155—157°. Aus n-Butanol orangegelbe Blättchen vom Zers.-P. 161—162°. IR (KBr): 1757 und 1721/cm (CO).



<sup>15)</sup> H. E. Fierz-David und L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 6. Aufl., S. 235, Springer-Verlag, Wien 1946.

2-[4-Nitro-benzolazo]-2-benzoyloxy-4.5-benzo-indandion-(1.3) (**6c**): 0.7 g **3c** werden in 70 ccm Äthanol durch Erwärmen gelöst und nach Abkühlen auf Raumtemp. unter Rühren mit einem 30proz. Überschuß an 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung<sup>15</sup>) versetzt. Man rührt 1.5 Stdn. im Eisbad unter gelegentlicher Zugabe kleiner Eisstücke und filtriert. Ausb. 0.4 g (39%) gelbes Rohprodukt vom Zers.-P. 213°. Aus n-Butanol gelbe Kristalle, Zers.-P. 226°. IR (KBr): 1754, 1724 und 1715/cm (CO).

$C_{26}H_{15}N_3O_6$  (465.5) Ber. C 67.08 H 3.25 N 9.03 Gef. C 67.3 H 3.28 N 8.7

2-[4-Nitro-benzolazo]-2-acetoxy-indandion-(1.3) (**14b**): 2.07 g **12b** werden in 50 ccm Äthanol suspendiert und unter Rühren und Eiskühlung mit einem 100proz. Überschuß an 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung<sup>15</sup>) versetzt. Mit Kaliumacetat stellt man pH 6 ein, rührt zunächst 2 Stdn. im Eisbad, dann 22 Stdn. bei Raumtemp. und filtriert. Ausb. 1.7 g (96%) Rohprodukt vom Schmp. 180°. Aus n-Butanol orangefarbene Blättchen vom Schmp. 201° (Lit.<sup>5</sup>): 201°).

2-[4-Nitro-benzolazo]-2-benzoyloxy-indandion-(1.3) (**14c**): Aus 2.6 g **12c** erhält man mit einem 20—30proz. Überschuß an 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung<sup>15</sup>) analog **14b** 2.0 g (96%) rohes **14c** vom Zers.-P. 186°. Aus Dioxan/Wasser orangefarbene Kristalle vom Zers.-P. 204° (Lit.<sup>5</sup>): 204—205°).

[69/68]