

Manfred Regitz und Hans-Gerd Adolph

Untersuchungen an Diazoverbindungen, III¹⁾

Neue Synthesemöglichkeiten für Ninhydrin und benzokondensierte Derivate

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

(Eingegangen am 7. Mai 1968)

Aus 1.3-Dioxo-2-diazo-indan (**1**) und tert.-Butylhypochlorit in Äthanol entsteht 2.2-Diäthoxy-1.3-dioxo-indan (**2**), das sich mit wäbr. Schwefelsäure zu Ninhydrin (**3**) spalten läßt. Verbindungen mit positivem Halogen (tert.-Butylhypochlorit, *N*-Chlor-*p*-toluolsulfonsäureamid, *N*-Brom-acetamid, *N*-Brom-succinimid) reagieren mit **1** in Carbonsäuren zu 2-Halogen-2-acyloxy-1.3-dioxo-indanen (**4a–e**). Diese liefern bei der Hydrolyse Ninhydrin (**3**) und gehen bei der Thermolyse unter Abspaltung von Acylhalogeniden in Trioxo-indan (**5**) über. Zur Synthese der benzokondensierten Ninhydrine **12a** und **b** und der Triketone **13a** und **b** wurde der gleiche Weg beschritten. Der Mechanismus der Sauerstoff-Halogen-Insertion wird diskutiert.

Seit der Herstellung des Ninhydrins (**3**) durch *Ruhemann*²⁾ aus 1-Oxo-indan wurden mehrere Synthesen für das in der Aminosäureanalyse interessante Reagenz beschrieben. Sieht man von der „oxydativ-hydrolytischen Umwandlung“ des 1.2.3.4-Tetraoxo-tetralins³⁾ ab, so bedienen sie sich des 1.3-Dioxo-indans oder disubstituierter Derivate: Die direkte Oxydation des β -Diketons mit Selendioxid⁴⁾ führt mit etwa der gleichen Ausbeute zum Ziel (35%) wie die über das 2-Brom-2-nitro-1.3-dioxo-indan verlaufende Synthese von *Wanag* und *Lode*⁵⁾. Beide Wege werden durch die Hydrolyse von 2-Chlor-2-methylmercapto-1.3-dioxo-indan zu **3** überboten, da dieses in einstufiger Reaktion aus Phthalsäure-diäthylester und Dimethylsulfoxid zugänglich ist⁶⁾. Präparative Grundlage eines neuen Verfahrens ist der bequeme Weg zum 1.3-Dioxo-2-diazo-indan (**1**)^{7, 8)} durch Diazogruppen-Übertragung⁹⁾; mit den Möglichkeiten der Umwandlung von **1** in **3** befaßt sich die vorliegende Arbeit.

¹⁾ II. Mitteil.: *M. Regitz* und *H.-G. Adolph*, *Z. Naturforsch.*, im Druck; als I. Mitteil. dieser Reihe gilt: *M. Regitz*, *A. Liedhegener* und *D. Stadler*, *Liebigs Ann. Chem.* **713**, 101 (1968).

²⁾ *S. Ruhemann*, *J. chem. Soc. [London]* **97**, 1438 (1910).

³⁾ *A. S. Khokhlov*, *L. A. Schtschukina* und *M. M. Schenjakin*, *J. allg. Chem. (russ.)* **21**, 1016 (1951), *C. A.* **46**, 1523 f (1952).

⁴⁾ *W. O. Teeters* und *R. L. Shriner*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 3026 (1933).

⁵⁾ *G. Wanag* und *A. Lode*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 1267 (1938).

⁶⁾ *H. D. Becker* und *G. A. Russel*, *J. org. Chemistry* **28**, 1896 (1963).

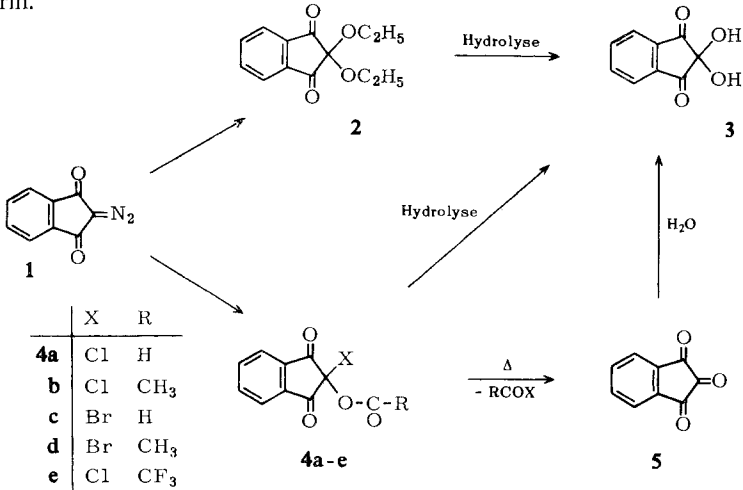
⁷⁾ *M. Regitz* und *G. Heck*, *Chem. Ber.* **97**, 1482 (1964).

⁸⁾ *M. Regitz*, *H. Schwall*, *G. Heck*, *B. Eistert* und *G. Bock*, *Liebigs Ann. Chem.* **690**, 125 (1965).

⁹⁾ Zusammenfassung: *M. Regitz*, *Angew. Chem.* **79**, 786 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 733 (1967).

Synthesen des Ninhydrins

α -Diazo-ketone reagieren mit tert.-Butylhypochlorit in Äthanol unter N_2 -Verlust zu den Diäthylacetalen von α -Keto-aldehyden¹⁰⁾. Die analoge Reaktion fanden wir am 1.3-Dioxo-2-diazo-indan (**1**), das nahezu quantitativ in 2.2-Diäthoxy-1.3-dioxo-indan (**2**) übergeht. Dessen Hydrolyse mit 33proz. Schwefelsäure führt zu 86% Ninhydrin.



Die Beteiligung des Äthanol an der Reaktion von **1** mit tert.-Butylhypochlorit veranlaßte uns, das Lösungsmittel zu variieren. So entstanden aus **1** und tert.-Butylhypochlorit in Ameisensäure bzw. Essigsäure unter N_2 -Verlust die formalen Insertionsprodukte in die O—Cl-Bindung der hypothetischen Acylhypochlorite, nämlich 2-Chlor-2-formyloxy(bzw. acetoxy)-1.3-dioxo-indan (**4a** bzw. **4b**). Das letztere wurde mit siedendem Äthanol in das bereits erwähnte **2** umgewandelt. **4a** wurde auch erhalten, als tert.-Butylhypochlorit gegen das ebenfalls „positives“ Chlor enthaltende Natriumsalz des *N*-Chlor-*p*-toluolsulfonsäureamids (Chloramin T) ausgetauscht wurde. Analog führen die *N*-Brom-Verbindungen des Succinimids und des Acetamids in Ameisensäure zum 2-Brom-2-formyloxy-1.3-dioxo-indan (**4c**). Für das entsprechende Essigsäurederivat **4d** wurde neben dem zuvor skizzierten Wege aus **1** und *N*-Brom-acetamid noch die direkte Insertion mit „Essigsäurehypobromit“ durchgeführt, das aus Eisessig, Brom und Silberoxid erzeugt wurde¹¹⁾.

Schließlich wurde **1** noch mit Brom in Eisessig umgesetzt in der Hoffnung, das gemäß folgender Gleichung

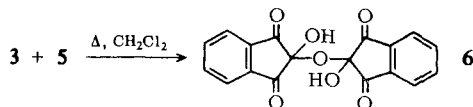


in geringer Menge gebildete Acetylhypobromit¹¹⁾ als **4d** abfangen zu können; stattdessen wurde aber ausschließlich 2.2-Dibrom-1.3-dioxo-indan erhalten. Den analogen N_2 -Ersatz durch zwei Chloratome findet man bei der Reaktion von **1** mit tert.-Butylhypochlorit in äther. Salzsäure, d.h. mit zwei Partnern, von denen der eine Chlor der Oxydationszahl +1, der andere solches der Oxydationszahl -1 besitzt (Deutung des Reaktionsablaufes s. S. 3608).

¹⁰⁾ H. Baganz und H.-J. May, Chem. Ber. **99**, 3766 und 3771 (1966).

¹¹⁾ s. hierzu: A. Roedig, in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/4, S. 148, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1960.

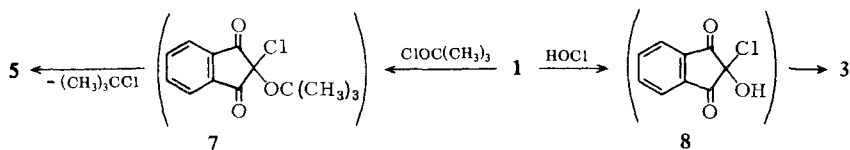
In Trifluoressigsäure als Reaktionsmedium entstand aus **1** mit tert.-Butylhypochlorit das erwartete 2-Chlor-2-trifluoracetoxy-1.3-dioxo-indan (**4e**) nur zu 17% neben Bis-[2-hydroxy-1.3-dioxo-indanyl-(2)]-äther (**6**)¹²⁾.



6 stellt ein Addukt von **3** an **5** dar und wurde von uns auch aus diesen Komponenten in Methylenechlorid hergestellt. Beim Erwärmen zerfällt es in die Ausgangsverbindungen, wobei man nach dem Übergang von **3** in **5** den Schmelzpunkt des Trioxo-indans (**5**) findet. Die Bildung von **6** bei obigem Versuch läßt sich so deuten, daß **4e** leicht unter Abgabe von Trifluoracetylchlorid (s. unten) in Trioxo-indan (**5**) übergeht. Dieses addiert, da nicht unter Feuchtigkeitsausschluß gearbeitet wurde, teilweise Wasser zu Ninhydrin (**3**), mit dem es dann zum Halbacetal **6** weiterreagiert.

Die 2-Halogen-2-acyloxy-1.3-dioxo-indane (**4a**–**e**) lassen sich wahlweise in Ninhydrin (**3**) oder Trioxo-indan (**5**) umwandeln: Bei der Hydrolyse in siedendem Wasser entsteht in hoher Ausbeute **3**, während die Thermolyse bei 160–170°/12 Torr unter der Abspaltung des entsprechenden Acylhalogenids (im Falle von **4a** und **4c** von CO und HCl bzw. HBr) quantitativ das wasserfreie Triketon **5** liefert. Unseres Wissens wurde dieser letzte Schritt erstmals von *Madelung* und *Oberwegner*¹³⁾ bei der Herstellung von α -Keto-aldehyden aus α -Brom- α -acetoxy-ketonen angewendet.

Der einstufige Ersatz der N₂-Gruppe durch Sauerstoff gelingt bei der Umsetzung von **1** mit tert.-Butylhypochlorit in absol. Acetonitril.



Das Primärprodukt **7** ist offensichtlich so instabil, daß es bereits bei 50°/12 Torr vollkommen in **5** und tert.-Butylchlorid zerfällt. Eine ähnliche einstufige Umwandlung von **1** in Ninhydrin mit 20proz. wäßr. unterchloriger Säure, die über 2-Chlor-2-hydroxy-1.3-dioxo-indan (**8**) verlaufen sollte, hatte allerdings nur bescheidenen Erfolg. Neben Phthalsäure (51–61%), die durch oxydative Ringöffnung entstand, wurde nur wenig **3** nachgewiesen.

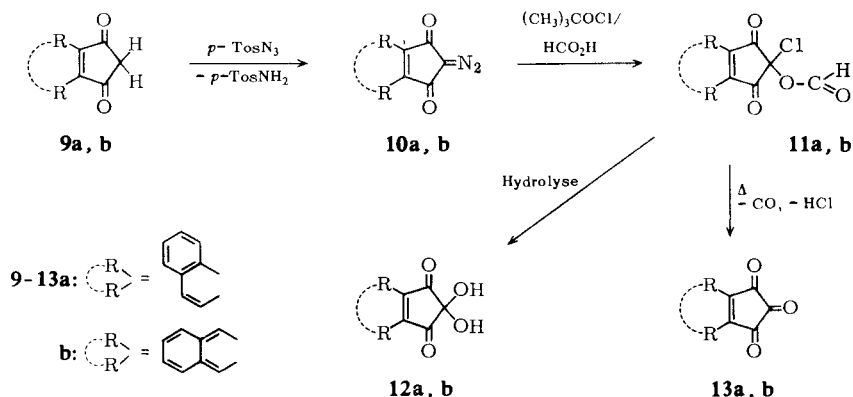
Synthese benzokondensierter Ninhydrine

Die beiden benzokondensierten Ninhydrine **12a** und **b** sind bereits bekannt; sie entstehen bei der Selendioxyd-Oxydation von 1.3-Dioxo-4.5(bzw. 5.6)-benzo-indan (**9a** bzw. **b**)¹⁴⁾.

¹²⁾ **6** ist bereits bekannt: *A. R. Lepley* und *J. P. Thehman*, *Tetrahedron* [London] **22**, 101 (1966).

¹³⁾ *W. Madelung* und *M. E. Oberwegner*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65**, 931 (1932).

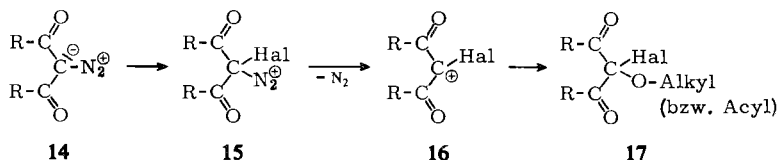
¹⁴⁾ *R. Meier* und *G. Lotter*, *Chem. Ber.* **90**, 226 (1957).



Außer dem 1,3-Dioxo-2-diazo-benzo-indan **10a**⁸⁾ erhielten wir auch das als Ausgangsverbindung benötigte 5,6-Isomere **10b**¹⁵⁾ durch Diazogruppen-Übertragung. Beide reagieren in Ameisensäure mit tert.-Butylhypochlorit unter Stickstoffentwicklung und O—Cl-Insertion zu den α -Chlor- α -formyloxy- β -diketonen **11a** bzw. **b**. Diese lassen sich nun wieder wahlweise in die Triketone **13a** und **b** (thermisch) oder deren Hydrate **12a** bzw. **b** (hydrolytisch) überführen.

Reaktionsablauf der Insertion

Für die formale Sauerstoff-Halogen-Insertion mit α -Diazo- β -diketonen scheint uns ein mehrstufiger ionischer Mechanismus plausibel, der durch Übergang eines



positiven Halogen-Ions von der *O*- oder *N*-Halogen-Verbindung an das Diazo-C-Atom eingeleitet wird¹⁶⁻¹⁸⁾. Zwischenstufe wäre somit das hypothetische Diazonium-Ion **15**, das Stickstoff abspaltet. Ob der Ersatz der N_2 -Gruppe (**15** \rightarrow **17**) durch den nucleophilen Reaktionspartner über das Carbonium-Ion **16** oder im Sinne einer direkten Verdrängung erfolgt, sei dahingestellt¹⁹⁾.

Betrachtet man nun die durchgeführten Umsetzungen unter diesem Aspekt, so sollte die Bildung von **2** aus **1** über 2-Chlor-2-äthoxy-1,3-dioxo-indan²⁰⁾ verlaufen mit anschließendem

¹⁵⁾ H. Schwall, Dissertat., Univ. Saarbrücken 1966.

¹⁶⁾ R. Stroh in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 760, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

¹⁷⁾ S. hierzu l. c.¹¹⁾, S. 24.

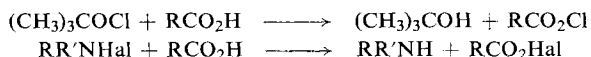
¹⁸⁾ A. Hausweiler in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl. Bd. VI/2, S. 489, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1963.

¹⁹⁾ Nach einem ähnlichen zweistufigen Mechanismus verläuft die Addition von Alkylhypobromiten (Alkoxybromierung) und Acylhypobromiten (Acyloxybromierung) an Olefine. S. hierzu l. c.¹¹⁾, S. 141 und 148.

²⁰⁾ Im Falle der gleichen Umsetzung des Dibenzoyl-diazomethans wurde ausschließlich das entsprechende Insertionsprodukt (2-Chlor-2-äthoxy-1,3-dioxo-1,3-diphenyl-propan) erhalten, M. Regitz und H.-G. Adolph, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

Chlor-Äthoxy-Austausch²¹⁾. Daß hier Äthylhypochlorit und nicht das eingesetzte tert.-Butylhypochlorit reagiert, sollte auf sterischen Gründen und der Tatsache beruhen, daß tert.-Butylat als extrem starke Base in Äthanol protoniert wird und somit dem Äthylat den Angriff auf eine **15** bzw. **16** analoge Stufe erlaubt.

Eine ähnliche Betrachtungsweise gilt für die Bildung der 2-Halogen-2-acyloxy-1.3-dioxoindane **4a**–**e**. Es ist belanglos, ob das positive Halogen direkt vom tert.-Butylhypochlorit bzw. von den *N*-Halogen-Verbindungen stammt oder etwa von Acylhypohalogeniten, die nach folgenden Gleichungen entstehen können:



Schließlich bietet die Vorstellung über den Ablauf der formalen Sauerstoff-Halogen-Insertion auch eine Erklärung für die Bildung von 2.2-Dibrom(bzw. Dichlor)-1.3-dioxoindan, die bei der Umsetzung von **1** mit Brom in Eisessig bzw. mit tert.-Butylhypochlorit in äther. Salzsäure entstehen (s. S. 3605). In beiden Fällen erfolgt die Absättigung des Carbonium-Ions (gemäß **16**) durch das entsprechende Halogenid, das im ersten Fall während der Reaktion entsteht (s. Gleichung S. 3605) und im zweiten Fall zugesetzt wird.

Herrn Prof. Dr. B. Eistert danken wir für sein Interesse und die Unterstützung dieser Arbeit. Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gilt unser Dank für die großzügige Förderung.

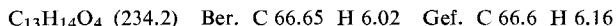
Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und wurden im Heizblock bestimmt. Die Elementaranalysen wurden nach der Ultramikroschnellmethode von *Walisch*²²⁾ durchgeführt.

Versuche mit 1.3-Dioxo-2-diazo-indan (**1**)⁸⁾

2.2-Diäthoxy-1.3-dioxo-indan (**2**)

a) Aus 1.3-Dioxo-2-diazo-indan (**1**): Zur Suspension von 3.4 g gepulvertem **1** in 30 ccm Äthanol tropft man bei Rühren im Eisbad 2.3 g tert.-Butylhypochlorit²³⁾ so, daß 20° nicht überschritten werden. Aus der kurzzeitig klaren Lösung scheiden sich innerhalb 30 Min. bei 0° 3.4–3.5 g (74–75%) **2** vom Schmp. 82–83° ab. Einengen der Mutterlauge liefert weitere 1.0–1.1 g des gleichen Produktes. Gesamtausb. 95–100%. Aus Äthanol hellgelbe Kristalle vom Schmp. 85–86°. IR (KBr): CO 1761 und 1730/cm.



b) Aus 2-Chlor-2-acetoxy-1.3-dioxo-indan (**4b**): 1.0 g **4b** in 10 ccm Äthanol werden 6 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und dann auf 0° gekühlt, wobei 0.7–0.75 g (70–75%) **2** vom Schmp. 78–80° erhalten werden. Identitätsnachweis mit dem unter a) erhaltenen Produkt durch IR-Vergleich.

2-Chlor-2-formyloxy-1.3-dioxo-indan (**4a**)

a) Aus **1** und tert.-Butylhypochlorit: Zu 3.4 g **1** in 10 ccm Ameisensäure tropft man unter Rühren 2.4 g tert.-Butylhypochlorit, wobei 35° nicht überschritten werden sollen und saugt nach 30 Min. Rühren im Eisbad ab: 3.5–3.9 g (78–88%) **4a** vom Zers.-P. 144–147°.

²¹⁾ H. Baganz und H.-J. May, *Angew. Chem.* **78**, 448 (1966).

²²⁾ W. Walisch, *Chem. Ber.* **94**, 2314 (1961).

²³⁾ H. M. Teeter und E. W. Bell, *Org. Syntheses* **32**, 20 (1952).

Aus der Mutterlauge gewinnt man nach Entfernen der Ameisensäure über Kaliumhydroxid im Exsikkator weitere 0.6–1.0 g des gleichen Produktes; Gesamtausb. 99%. Aus n-Butanol farblose Kristalle vom Zers.-P. 157–159°; dabei entsteht rotes **5** vom Schmp. 254–256° (Lit.²⁴); 255°).

4a: C₁₀H₅ClO₄ (224.6) Ber. C 53.48 H 2.24 Cl 15.79 Gef. C 53.2 H 2.24 Cl 15.6

b) Aus **1** und Chloramin T: 3.4 g **1** in 15 ccm Ameisensäure läßt man wie oben mit 4.6 g wasserfreiem Chloramin T unter 35° reagieren. Nach 30 Min. bei 10° saugt man ab und wäscht mit kalter Ameisensäure nach: 3.2–3.4 g (72–77%) **4a** vom Zers.-P. 140–145°; Identitätsnachweis durch IR-Vergleich.

2-Chlor-2-acetoxy-1.3-dioxo-indan (**4b**): Zu 3.4 g **1** in 20 ccm Eisessig tropft man unter Rühren bei 20–35° 2.4 g tert.-Butylhypochlorit und rührt bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung (ca. 1 Stde.). Man entfernt den Eisessig über Kaliumhydroxid im Exsikkator und erhält 4.8 g (100%) **4b** vom Schmp. 118–122°. Aus n-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 132–134°; bei 150–155° Zers. zu rotem **5** vom Schmp. 254–256° (Lit.²⁴); 255°).

2-Brom-2-formyloxy-1.3-dioxo-indan (**4c**)

a) Aus **1** und N-Brom-succinimid: 1.7 g **1** in 10 ccm Ameisensäure versetzt man wie oben mit 1.9 g N-Brom-succinimid unter 35°. Nach 30 Min. Rühren bei 10° wird abgesaugt und mit kalter Ameisensäure gewaschen: 1.9–2.0 g (70–74%) gelbliches **4c** vom Zers.-P. 132–133°. Aus Toluol/Petroläther (60–90°) farblose Kristalle vom Zers.-P. 133–136°; dabei entsteht rotes **5** vom Schmp. 254–256° (Lit.²⁴); 255°).

C₁₀H₅BrO₄ (269.1) Ber. C 44.63 H 1.87 Br 29.70 Gef. C 44.3 H 1.69 Br 29.5

b) Aus **1** und N-Brom-acetamid: Aus 1.7 g **1** und 1.5 g N-Brom-acetamid erhält man wie unter a) die gleiche Ausb. an **4c**. Identitätsnachweis durch IR-Vergleich.

2-Brom-2-acetoxy-1.3-dioxo-indan (**4d**)

a) Aus **1** und N-Brom-acetamid: Aus 1.7 g **1** in 10 ccm Eisessig erhielt man mit 1.5 g N-Brom-acetamid wie vorstehend 1.0–1.1 g (35–41%) rohes **4d** vom Zers.-P. 90–95°; Aufarbeiten der Mutterlauge steigert die Ausb. Aus Petroläther (60–95°) unter Kohlezusatz farblose Kristalle vom Zers.-P. 117–119°; dabei entsteht rotes **5** vom Schmp. 254–256° (Lit.²⁴); 255°).

C₁₁H₇BrO₄ (283.1) Ber. C 46.66 H 2.50 Gef. C 46.8 H 2.38

b) Aus **1** und Acetylhypobromit²⁵): 1.3 g Silberoxid werden mit 10 ccm Eisessig bis zur Bildung einer hellgrauen Suspension von Silberacetat gerührt. Bei 15–20° tropft man 0.85 g Brom zu, filtriert vom Silberbromid ab und setzt bei gleicher Temp. 0.86 g **1** portionsweise zu. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung entfernt man den Eisessig über Kaliumhydroxid im Exsikkator und erhält 1.4 g (99%) rohes orangefarbenes **4d** vom Zers.-P. 95–100°. Identitätsnachweis durch IR-Vergleich.

2.2-Dibrom-1.3-dioxo-indan: Zu einer Lösung von 1.6 g Brom in 15 ccm Eisessig gibt man portionsweise unter Rühren bei 15–20° 1.7 g **1**. Nach 1 Stde. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. über Kaliumhydroxid, wobei man 3.0 g (99%) gelbliche Dibromverbindung vom Schmp. 173–175° erhält. Aus Toluol farblose Kristalle vom Schmp. 177–179° (Lit.²⁶); 177–179°).

C₉H₄Br₂O₂ (304.0) Ber. C 35.57 H 1.32 Br 52.60 Gef. C 35.7 H 1.31 Br 53.0

²⁴) A. Schönberg und R. Moubasher, J. chem. Soc. [London] **1943**, 71.

²⁵) W. Bockemüller und F. W. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **519**, 165 (1935); s. a. l.c.¹¹), S. 148 und 489.

²⁶) R. Scholl und A. Zinke, Ber. dtsh. chem. Ges. **52**, 1160 (1919).

2,2-Dichlor-1,3-dioxo-indan: 0.85 g **1** werden in 10 ccm *HCl*-gesätt. Äther suspendiert und unter Rühren im Eisbad tropfenweise mit 0.6 g *tert.-Butylhypochlorit* versetzt, wobei unter Schäumen eine gelbliche Lösung entsteht. Nach Entfernen des Lösungsmittels bei 40°/12 Torr verbleiben 1.05 g (98%) *Dichlorverbindung* vom Schmp. 120–123°. Aus Petroläther (60–95°) farblose Blättchen vom Schmp. 124–125° (Lit.²⁷): 124–125°).

$C_9H_4Cl_2O_2$ (215.0) Ber. C 50.27 H 1.88 Cl 32.98 Gef. C 49.9 H 1.73 Cl 32.8

2-Chlor-2-trifluoroacetoxy-1,3-dioxo-indan (**4e**): Zu der im Eisbad gerührten Lösung von 1.7 g **1** in 5 ccm *Trifluoressigsäure* tropft man langsam 1.3 g *tert.-Butylhypochlorit* (unter 10°, heftige Reaktion). Nach 15 Min. Rühren bei 0° im verschlossenen Gefäß saugt man ab und wäscht mit wenig kaltem absol. Äther: 0.5 g (17%) **4e** vom Zers.-P. 122–125°. Aus Äther/Petroläther (60–90°) farblose Kristalle vom Zers.-P. 124–126°, dabei entsteht rotes **5** vom Schmp. 255–256° (Lit.²⁴): 255°. Die Substanz ist feuchtigkeitsempfindlich, was wahrscheinlich die nur mäßigen Analysenwerte bedingt.

$C_{11}H_4ClF_3O_4$ (292.6) Ber. C 45.15 H 1.38 Gef. C 46.8 H 1.48

Nach Entfernen der *Trifluoressigsäure* bei 0–5°/12 Torr verbleibt ein harziger Rückstand, der aus ca. 20 ccm Toluol bei 60–70° in guter Ausb. **6** lieferte. Aus Äther/Petroläther (60 bis 95°) gelbliche Kristalle vom Zers.-P. 145–150° (Lit.¹²): 153–155°, dabei entsteht rotes **5** vom Schmp. 254–256° (Lit.²⁴): 255°).

$C_{18}H_{10}O_7$ (338.3) Ber. C 63.91 H 2.98 Gef. C 63.8 H 2.96

Bis-[2-hydroxy-1,3-dioxo-indanyl-(2)]-äther (**6**): 0.4 g **5** und 0.445 g **3** in 120 ccm Methylencchlorid werden 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, filtriert und vom größten Teil des Lösungsmittels i. Vak. befreit. Absaugen liefert 0.70 g (83%) **6**, das mit vorstehend beschriebenem Produkt IR-identisch ist.

Trioxo-indan-hydrat (Ninhydrin) (3)

a) Aus 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxo-indan (**2**): 2.0 g **2** in 10 ccm Äthanol/20 ccm 33proz. *Schwefelsäure* werden 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und bei 40°/12 Torr auf 15–20 ccm eingeengt. Im Eisbad kristallisieren 1.3 g (86%) **3** aus. Aus Wasser farblose Kristalle vom Schmp. 254–256° (Lit.¹²): 255°), wobei >135° rotes **5** unter Wasserabgabe entsteht. Identitätsnachweis durch IR-Vergleich mit authent. Probe.

b) Aus **4a** durch *Hydrolyse* (analog für **4b–e**): 4.0 g **4a** werden in 12 ccm *Wasser* 20 Min. unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen erhält man 2.7 g (86%) **3**; Schmp. und Identitätsnachweis wie unter a).

Trioxo-indan (5)

a) Aus **1** und *tert.-Butylhypochlorit*: Zur Lösung von 1.7 g **1** in 10 ccm absol. Acetonitril tropft man unter Rühren bei 10–15° 1.3 g *tert.-Butylhypochlorit*. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung entfernt man das Lösungsmittel bei 25°/12 Torr, wobei ein rotbraunes Öl verbleibt, das beim Erwärmen i. Vak. (50°/12 Torr) 1.58 g (100%) rotes **5** liefert. Schmp. 254–256° (Lit.²⁴): 255°. Mit *Wasser* erhält man *Ninhydrin* (**3**); IR-Vergleich mit authent. Probe.

b) Aus **4a** durch *Thermolyse* (analog für **4b–e**): 2.2 g **4a** werden 30 Min. bei 160–170°/12 Torr gehalten, wobei 1.6 g (100%) rotes **5** vom Schmp. 254–256° entstehen. Identifizierung wie unter a).

²⁷) S. Ruhemann, J. chem. Soc. [London] **97**, 2030 (1910).

Umsetzung von **1** mit unterchloriger Säure: Zu 2.5 g 20proz. wäßr. unterchloriger Säure²⁸⁾ gibt man unter Rühren im Eisbad portionsweise 0.5 g **1**, rührt noch 1.5 Stdn. und erhitzt mit 3 ccm Wasser kurz zum Sieden. Nach Filtrieren kristallisieren im Eisbad 0.25–0.3 g (51 bis 61%) *Phthalsäure* aus (IR-Vergleich). Im wäßr. Filtrat lassen sich geringe Mengen **3** durch Farbreaktion mit Glycin und Dünnschichtchromatographie (DC-Fertigplatte Merck, Kieselgel F₂₅₄, Äther/Pentan 5:1) nachweisen.

Versuche mit 1.3-Dioxo-2-diazo-4.5-benzo-indan (**10a**)⁸⁾

2-Chlor-2-formyloxy-1.3-dioxo-4.5-benzo-indan (**11a**): In die Suspension von 2.2 g feingepulvertem **10a** in 15 ccm *Ameisensäure* rührt man bei 20–25° tropfenweise 1.4 g *tert.-Butylhypochlorit* ein. Nach 30 Min. kühlt man im Eisbad, saugt ab und wäscht mit wenig kalter *Ameisensäure*: 2.3–2.5 g (84–91%) **11a** vom Zers.-P. 160–161°. Aus Benzol/Petroläther (60–90°) (1:1) gelbliche Kristalle vom Zers.-P. 161–162°; dabei entsteht rotes **13a** vom Schmp. 245–246° (Lit.¹⁴⁾: 245–246°).

11a: C₁₄H₇ClO₄ (274.7) Ber. C 61.21 H 2.57 Cl 12.90 Gef. C 60.7 H 2.47 Cl 12.7

Trioxo-4.5-benzo-indan (**13a**): 0.5 g **11a** werden im Ölbad 2 Stdn. auf 170–180° bei 50 Torr gehalten, wobei 0.38 g (100%) rotes **13a** vom Schmp. 243–244° (Lit.¹⁴⁾: 245–246°) entstehen. Das IR-Spektrum stimmt mit dem einer authent. Probe überein.

Trioxo-4.5-benzo-indan-hydrat (**12a**): 0.5 g **11a** in 150 ccm 10proz. *Essigsäure* werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und zur Kristallisation einige Stdn. auf ca. 5° gekühlt. Ausb. 0.35 g (84%) goldgelbe Blättchen vom Schmp. 243–245° (Lit.¹⁴⁾: 245–246°); bei >150° entsteht unter Wasserabgabe rotes **13a**.

Versuche mit 1.3-Dioxo-2-diazo-5.6-benzo-indan (**10b**)

1.3-Dioxo-2-diazo-5.6-benzo-indan (**10b**)¹⁵⁾: Die Suspension von 5.0 g *1.3-Dioxo-5.6-benzo-indan*¹⁴⁾ (**9b**) in 50 ccm Äthanol wird unter Rühren bei –10° mit 5.75 g *Triäthylamin* versetzt, wobei unter Temperaturanstieg eine rote Lösung entsteht. Nach erneutem Abkühlen läßt man 12.8 g *p-Toluolsulfonsäureazid*²⁹⁾ zufließen, rührt 1 Stde. im Kältebad und saugt nach Zutropfen von 25 ccm Wasser ab: 5.4 g (95%) beigefarbenes rohes **10b** vom Zers.-P. 213 bis 215°. Aus *n*-Butanol rosafarbene Nadeln vom Zers.-P. 215–216°. IR (KBr): CN₂ 2114, CO 1770 (schwach) und 1684/cm.

C₁₃H₆N₂O₂ (222.2) Ber. C 70.3 H 2.72 N 12.6 Gef. C 69.9 H 2.80 N 12.5

2-Chlor-2-formyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (**11b**): Die für **11a** beschriebene Arbeitsweise liefert aus 2.2 g **10b** 2.6–2.7 g (96–99%) **11b** vom Zers.-P. 172–174°. Aus Chloroform blaßgelbe Kristalle vom Zers.-P. 173–175°; dabei entsteht grünes **13b** vom Zers.-P. 280–282° (Lit.¹⁴⁾: 279–282°).

C₁₄H₇ClO₄ (274.7) Ber. C 61.21 H 2.57 Gef. C 60.5 H 2.46

Trioxo-5.6-benzo-indan (**13b**): 0.5 g **11b** werden im Ölbad 2 Stdn. auf 190–195° bei 50 Torr gehalten, wobei 0.38 g (100%) grünes **13b** vom Zers.-P. 280–282° (Lit.¹⁴⁾: 279–282°) entstehen. Wasserzugabe liefert das fast farblose Hydrat.

Trioxo-5.6-benzo-indan-hydrat (**12b**): 0.50 g **11b** in 100 ccm *Wasser* werden 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und zur Kristallisation mehrere Stdn. bei 5° belassen. Man erhält 3.1–3.3 g (74–79%) gelbliches **12b**. Aus *Wasser* fast farblose Nadeln vom Zers.-P. 280–282° (Lit.¹⁴⁾: 279–282°); bei 145–150° wird unter Grünfärbung *Wasser* abgegeben.

²⁸⁾ l. c. 16), S. 763.

²⁹⁾ M. Regitz, J. Hocker und A. Liedhegener, Org. Syntheses, im Druck; s. a. W. von E. Doering und C. H. De Puy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 (1953). [180/68]