

Lilly Capuano und Wolfgang Ebner<sup>1)</sup>

## 1.1'-Dihydroxy-isoindigo und verwandte *N*-Hydroxy-lactame

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

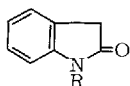
(Eingegangen am 16. Mai 1969)

1-Hydroxy-isoindigo (**3a**) entsteht durch säurekatalysierte Kondensation sowohl von 1-Hydroxy-oxindol (**1a**) mit Isatin (**2b**) als auch von Oxindol (**1b**) mit 1-Hydroxy-isatin (**2a**). 1.1'-Dihydroxy-isoindigo (**3b**) wird analog aus **1a** und **2a** gebildet. Durch Substitution der 1- und 1'-Stellungen in **3a, b** wurde eine Reihe weiterer indigoide *N*-Hydroxy-lactame hergestellt. Die Lichtabsorption und CO-Frequenz dieser Farbstoffe sind Funktionen des M-Effekts der Substituenten an den Ringstickstoffatomen. — **3b** bildet mit Diazomethan ein Pyrazolin **4**, das in der Hitze in das Dispiro-cyclopropan-Derivat **5** übergeht.

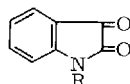
1-Hydroxy-oxindol (**1a**) und 1-Hydroxy-isatin (**2a**) sind schon lange bekannt; sie wurden jedoch u. W. noch nie zur Synthese neuer indigoide Farbstoffe verwendet. Im folgenden wird über Synthese, Eigenschaften und einige Umsetzungen des 1-Hydroxy- und 1.1'-Dihydroxy-isoindigos (**3a, b**) berichtet.

Wir erhielten **3a** durch säurekatalysierte Kondensation sowohl von **1a** mit Isatin (**2b**) als auch von **2a** mit Oxindol (**1b**) in Ausbeuten um 50%: die Bildung des gleichen Produkts auf beiden Wegen beweist die Isoindigo-Struktur. **3a** kristallisiert in hochschmelzenden orangebraunen Nadeln, die durch UV- und IR-Spektrum (Dioxan bzw. KBr) (3 Absorptionsmaxima bei 274, 379 und 476 m $\mu$ ) ( $\epsilon = 29000, 13310$  und 3600); breite Bande bei 2410—3846/cm entsprechend OH und NH; aufgespaltene CO-Bande mit Spitzen bei 1692 und 1704/cm) sowie dunkelbraunrote FeCl<sub>3</sub>-Reaktion charakterisiert wurden. In Wasser ist es kaum, in den üblichen organischen Lösungsmitteln nur mäßig löslich; es löst sich jedoch in Natronlauge mit brauner Farbe. Mit Acetanhydrid in der Hitze erfolgt nahezu momentan Acetylierung der Hydroxylgruppe zu 1-Acetoxy-isoindigo (**3c**): die Aufhebung der Chelatisierung äußert sich durch negative FeCl<sub>3</sub>-Reaktion und im IR-Spektrum (KBr) Verschiebung der längerwelligen CO-Bande von **3a** nach kürzeren Wellen (s. Tab.). Erst nach längerem Kochen mit Acetanhydrid entsteht das Diacetyl-Derivat **3d**. Analog **3a** wurde auch 1'-Hydroxy-1-methyl-isoindigo (**3e**) aus **1a** und 1-Methyl-isatin (**2c**) hergestellt und durch das Benzoylderivat **3f** charakterisiert. 1.1'-Dihydroxy-isoindigo (**3b**) entsteht in 64proz. Ausbeute bei der Reaktion von **1a** mit **2a** in Gegenwart von AlCl<sub>3</sub>/Eisessig in dunkelweinroten Nadeln mit bläulichem Schimmer, blutrot im Mikroskop, und zeigt in Dioxan Absorptionsmaxima bei 268, 374 und 480 m $\mu$  ( $\epsilon = 23100, 11200, 2700$ ). Der Farbstoff ist in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln

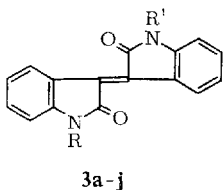
<sup>1)</sup> Aus der noch nicht abgeschlossenen Dissertat. *W. Ebner*, Univ. Saarbrücken.



- 1a:** R = OH  
**b:** R = H  
**c:** R = O-CO-NHCH<sub>3</sub>



- 2a:** R = OH  
**b:** R = H  
**c:** R = CH<sub>3</sub>



	R	R'
<b>3a</b>	OH	H
<b>b</b>	OH	OH
<b>c</b>	O-CO-CH <sub>3</sub>	H
<b>d</b>	O-CO-CH <sub>3</sub>	CO-CH <sub>3</sub>
<b>e</b>	OH	CH <sub>3</sub>
<b>f</b>	O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>g</b>	O-CO-CH <sub>3</sub>	O-CO-CH <sub>3</sub>
<b>h</b>	O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>i</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>
<b>j</b>	O-CO-NHCH <sub>3</sub>	O-CO-NHCH <sub>3</sub>

nahezu unlöslich, löslich jedoch in wässriger Natriumhydroxid- bzw. -carbonat-Lösung mit grüner Farbe. Auch die FeCl<sub>3</sub>-Reaktion ist grün. Versuche, die Isoindigo-Struktur durch reduktiven Abbau zu beweisen, führten zu nicht identifizierbaren Produkten. Für die Isoindigo- und gegen die Indirubin-Struktur, die durch  $\alpha$ -Kondensation von **2a** mit **1a** entstehen könnte, sprechen 1.) die Analogie mit **3a**; 2.) das NMR-Spektrum<sup>2)</sup> (in (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO): dieses weist außer einem aromatischen Multipllett von 6 Protonen um  $\delta = 6.98$  ppm und einem Dublett von 2 Protonen bei 8.98 ppm ( $J = 8.0$  Hz), die den aromatischen Protonen 7-H und 7'-H zugeordnet wurden, ein Singulett von 2 Protonen bei 10.86 ppm auf, entsprechend zwei äquivalenten Hydroxylgruppen; 3.) das IR-Spektrum (in KBr), das neben einer breiten OH-Bande bei 2427–4000/cm eine einzige, scharfe CO-Bande starker Intensität bei 1684/cm aufweist, die zwei äquivalenten, H-verbrückten Carbonylgruppen zugeordnet wurden. Desgleichen zeigen auch die Derivate **3g–j** im IR-Spektrum jeweils nur eine einzige Bande für das Ring-Carbonyl (s. Tab.); 4.) schließlich wurde die symmetrische Struktur von **3b** noch durch die Symmetrie des Cyclopropan-Derivats **5** begründet (s. unten). Unsubstituierter Isoindigo liegt bekanntlich in der *trans*-Form vor<sup>3)</sup>. Aus Modellen<sup>4)</sup> entnehmen wir auch für **3b** eine Bevorzugung der *trans*-Konfiguration, da bei *cis*-Konfiguration die H-Atome in den Stellungen 4 und 4' infolge Abwinkelung der Indolkerne von der Doppelbindung sich gegenseitig behindern müßten. **3b** bildet mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid samtrote, kristalline 1.1'-Diacyl-Derivate **3g, h**. Mit Diazomethan in Gegenwart von Methanol erfolgt bei  $-20^\circ$  vorwiegend Methylierung zu dem weinroten 1.1'-Dimethoxy-isoindigo (**3i**). Bei Raumtemperatur dagegen findet in stürmischer Reaktion außer Methylierung der Hydroxylgruppen Addition eines Moleküls Diazomethan an der 3.3'-Doppelbindung statt, wobei das  $\Delta^2$ -Pyrazolin **4** gebildet wird: seine Konstitution wurde durch das IR-Spektrum (KBr) (eine NH-Bande

<sup>2)</sup> Tetramethylsilan als innerer Standard.

<sup>3)</sup> H. v. Eller-Pandraud, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **248**, 2581 (1959).

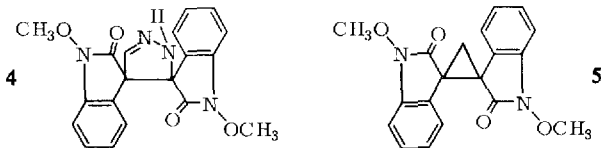
<sup>4)</sup> Dreiding-Stereomodelle, Büchi.

CO-Frequenz und Lichtabsorption von **3a**—**j** als Funktion der Elektronenbereitschaft der Substituenten R, R'

Nr.	R	R'	Schmp.	Farbe	$\lambda_{\text{max}}^{\text{Dioxan}}$ [m $\mu$ ] <sup>a)</sup>	( $\epsilon$ )	OH	NH	$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ] <sup>b)</sup> CO <sub>cycl.</sub>	CO <sub>exocycl.</sub>
<b>3a</b>	OH	H	>300 <sup>g)</sup>	orangebraun	476	(3600)	2410—3846	—	1692, 1704	—
<b>b</b>	OH	OH	274 <sup>c)</sup>	weinrot-violett	480	(2700)	2427— 4000	—	1684	—
<b>c</b>	O—CO—CH <sub>3</sub>	H	200 <sup>c)</sup>	leuchtend weinrot	472	(4300)	—	3195 <sup>d)</sup>	1704	1802
<b>d</b>	O—CO—CH <sub>3</sub>	CO—CH <sub>3</sub>	182 <sup>c)</sup>	ziegelrot	456	(6800)	—	—	1730, 1721 <sup>e)</sup>	1810, 1760 <sup>f)</sup>
<b>e</b>	OH	CH <sub>3</sub>	237 <sup>c)</sup>	dunkelweinrot	480	(3100)	2457— 3636	—	1686, 1698 <sup>e)</sup>	—
<b>f</b>	O—CO—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	171 <sup>c)</sup>	dunkelweinrot	465	(4000)	—	—	1704, 1739	1773
<b>g</b>	O—CO—CH <sub>3</sub>	O—CO—CH <sub>3</sub>	205 <sup>c)</sup>	rot	459	(4800)	—	—	1730	1812
<b>h</b>	O—CO—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	O—CO—C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	205 <sup>c)</sup>	rot	453	(5100)	—	—	1736	1773
<b>i</b>	OCH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	247 <sup>c)</sup>	metallisch glänzend weinrot	472	(3500)	—	—	1709	—
<b>j</b>	O—CO—NHCH <sub>3</sub>	O—CO—NHCH <sub>3</sub>	190 <sup>c)</sup>	rot	458.5	(4200)	—	3338	1733	1770

a) längstwellige Absorption; molare Konz. 10<sup>-4</sup>.— b) in KBr.— c) Zers.— d) breit.— e) Spitzen einer aufgespaltenen Bande.— f) Schulter.— g) bis 300° nicht geschmolzen.

bei 3322 und eine CO-Bande bei 1745/cm) und das NMR-Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) (aromatisches Multipllett zentriert um  $\delta = 7.14$ ; CH-Singulett bei 6.63; breites NH-Signal um 6.23 und  $\text{CH}_3$ -Singulett bei 3.58 ppm im Flächenverhältnis 8:1:1:6) erwiesen. Die thermische Zersetzung von **4** liefert in 55proz. Ausbeute ein Produkt, das auf Grund des IR- und NMR-Spektrums als Cyclopropan-Derivat **5** angesehen wird; **5** weist im IR-Spektrum eine scharfe CO-Bande von gleicher Frequenz wie **4**, jedoch keine Bande um 3333/cm auf. Das sehr einfache NMR-Spektrum ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ) zeigt außer den aromatischen Protonen nur zwei Singulett bei  $\delta = 3.00$  bzw. 3.98 ppm im Flächenverhältnis 1:3, die der Methylengruppe des Cyclopropanrings bzw. den Methoxygruppen zugeordnet wurden: das Auftreten des  $\text{CH}_2$ -Signals als Singulett läßt auf gekreuzt-symmetrische Struktur des Moleküls schließen. Bei der sauren Zersetzung von **4** dagegen wurde nur wenig **5** neben undefinierten Harzen erhalten.



**3b** bildet mit Methylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin momentan und quantitativ das Dicarbamoyl-Derivat **3j**; dieses spaltet bereits beim Versuch der Umkristallisation aus heißem Aceton und der Heterocyclisierung mit Hilfe von Diazomethan/Methanol Isocyanat ab. Die Cyclisierung von **3j** gelang auch weder mit Phenyldiazomethan noch mit alkoholischer Kalilauge, ebensowenig wie die des erstmalig von uns aus **1a** und Methylisocyanat in Gegenwart von Triäthylamin hergestellten 1-Methylcarbamoyloxy-oxindols (**1c**).

Die Tab. gibt eine Übersicht über UV- und IR-Daten der neuen Farbstoffe. Wie ersichtlich, ist die Frequenz des Ring-Carbonyls um so niedriger und die Lichtabsorption um so längerwellig, je stärker der +M-Effekt der Substituenten R und R' ist; die stärkste Verschiebung der CO-Absorption wird durch H-Brücken bewirkt.

Wir danken Herrn Prof. Dr. B. Eistert für die Unterstützung der Arbeit durch Sachmittel, dem Fonds der Chemischen Industrie für Sachmittel und für die Gewährung eines Stipendiums an W. Ebner, den Herren Dr. H. Hahn und J. Müller für die Aufnahme der Spektren, Fräulein R. Zander für Methoxylbestimmungen und den Herren Dipl.-Chem. K. Schäfer und Dipl.-Chem. G. Humme für die Elementaranalysen.

### Beschreibung der Versuche

Die Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die Elementaranalysen wurden nach dem Verfahren Walisch<sup>5)</sup>, die IR-Spektren mit dem Gerät Beckman IR 4, die NMR-Spektren mit dem Gerät Varian A 60 und die UV-Spektren mit dem Spektrophotometer Beckman DK I erhalten.

**1-Methylcarbamoyloxy-oxindol (1c):** Die Suspension von 0.5 g **1-Hydroxy-oxindol (1a)** in 2 ccm Äther wurde mit 1.6 ccm **Methylisocyanat** und 0.25 ccm **Triäthylamin** versetzt. Unter spontaner Erwärmung erfolgte erst Auflösung, dann Ausscheidung von 510 mg **1c** (73%).

<sup>5)</sup> W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

Nach Abdampfen des Lösungsmittels und überschüss. Isocyanats i. Vak. wurde das Produkt mit Äther verrieben; aus Benzol/Petroläther, dann aus Chloroform/Petroläther/Kohle nahezu farblose Nadelsterne vom Schmp. 137°.

$C_{10}H_{10}N_2O_3$  (206.2) Ber. C 58.25 H 4.89 N 13.59 Gef. C 58.2 H 4.82 N 13.4

*1-Hydroxy-isoindigo (3a)*

a) Die Mischung von 800 mg **1a** und 800 mg *Isatin* (**2b**) wurde mit 6 ccm Eisessig und 0.2 ccm konz. Salzsäure im 150°-Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Bereits nach wenigen Augenblicken bildete sich ein dunkelroter Kristallkuchen. Nach 5 Min. hob man den Kolben so weit aus dem Bad heraus, daß er den Ölspiegel gerade noch berührte, und erhitze 1 Stde. weiter, sodann ließ man langsam erkalten. Nach 2stdg. Aufbewahren bei Raumtemp., Absaugen und Auswaschen zuerst mit wenig Eisessig, dann mit Äther wurden 820 mg (54%) orangebraune Nadeln von **3a** erhalten, die bis 300° nicht schmolzen. Zur Analyse wurde eine Probe aus Acetonitril umkristallisiert.

$C_{16}H_{10}N_2O_3$  (278.3) Ber. C 69.05 H 3.62 N 10.07 Gef. C 69.1 H 3.41 N 9.3

b) Die Mischung von 800 mg *Oxindol* (**1b**) und 800 mg *1-Hydroxy-isatin* (**2a**) wurde mit 6 ccm Eisessig und 0.2 ccm konz. Salzsäure zuerst 5 Min. im 150°-Ölbad unter Rückfluß erhitzt, dann noch 20 Min. weitererhitzt, wobei der Kolben die Badflüssigkeit gerade noch berührte. Die Aufarbeitung wie bei a) lieferte 800 mg **3a** (übereinstimmendes IR-Spektrum mit dem Produkt nach a)). **3a** löst sich in Wasser, Äther und Chloroform schwer, mäßig in Alkohol, etwas besser in Dioxan und Acetonitril. In verd. Natronlauge löst es sich mit brauner Farbe und scheidet sich beim Ansäuern wieder aus. In Alkohol rotbraune  $FeCl_3$ -Reaktion.

*1-Acetoxy-isoindigo (3c)*: 150 mg **3a** wurden mit 5 ccm *Acetanhydrid* kurz aufgeköcht, bis fast alles gelöst war (1–2 Min.), die Lösung heiß filtriert und mit 2 ccm Methanol versetzt. Nach 8stdg. Stehenlassen bei Raumtemperatur, Absaugen und Auswaschen mit Äther wurden 110 mg **3c** erhalten. Leuchtend weinrote Kristalle, die nach Sintern ab 200° unter Schwarzfärbung unscharf schmolzen. Zur Analyse wurde eine Probe aus Dioxan umkristallisiert.

$C_{18}H_{12}N_2O_4$  (320.3) Ber. C 67.50 H 3.86 N 8.74 Gef. C 66.9 H 3.79 N 8.1

*1'-Acetoxy-1-acetyl-isoindigo (3d)*: 1.00 g **3a** wurde mit 20 ccm *Acetanhydrid* 1.5 Stdn. unter Rückfluß gekocht; die Lösung wurde nach Erkalten in 300 ccm Wasser filtriert, wobei sich 1.05 g **3d** ausschieden, die abgesaugt und aus viel Methanol umkristallisiert wurden. Ziegelrotes Pulver vom Schmp. 182° (nach Sintern und Schwarzfärbung).

$C_{20}H_{14}N_2O_5$  (362.3) Ber. C 66.30 H 3.90 N 7.73 Gef. C 65.9 H 3.75 N 7.6

*1'-Hydroxy-1-methyl-isoindigo (3e)*: Die Mischung von 900 mg **1a** und 900 mg *1-Methylisatin* (**2c**) wurde mit 9 ccm Eisessig und 0.6 ccm konz. Salzsäure in einem auf 145–150° vorgeheizten Ölbad 5 Min. unter Rückfluß erhitzt, der Kolben sodann aus dem Bad so weit herausgehoben, daß er die Badflüssigkeit gerade noch berührte, und noch 1 Stde. weitererhitzt. Nach 1tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur, Absaugen und Auswaschen zuerst mit Eisessig, dann mit Äther wurden 720 mg (44%) derbe, dunkelweinrote Kristalle von **3e** vom Schmp. 237° (aus Dioxan) erhalten.

$C_{17}H_{12}N_2O_3$  (292.3) Ber. C 69.86 H 4.14 N 9.59 Gef. C 69.5 H 5.01 N 8.8

*1'-Benzoyloxy-1-methyl-isoindigo (3f)*: In die Suspension von 0.3 g rohem **3e** in 9 ccm Kalilauge wurden 0.33 ccm *Benzoylchlorid* in 3 Portionen eingetragen; nach jeder Zugabe wurde der Kolben 1 Min. kräftig geschüttelt. Das Reaktionsprodukt wurde abgesaugt und zuerst mit etwas Kalilauge, dann mit Methanol ausgewaschen. Ausb. 220 mg **3f** (54%). Aus Acetonitril dunkelrote Kristalle vom Schmp. 171°.

$C_{24}H_{16}N_2O_4$  (396.4) Ber. C 72.72 H 4.07 N 7.07 Gef. C 72.3 H 4.00 N 7.4

*1.1'-Dihydroxy-isoindigo (3b)*: Die Mischung von 1.3 g **1a** und 1.42 g **2a** wurde mit 18 g Eisessig und 500 mg  $\text{AlCl}_3$  versetzt und im  $130^\circ$ -Bad unter Rückfluß erhitzt. Nach 10 Min. war die erste, heftige Reaktion abgeklungen. Der Kolben wurde nun so weit aus dem Bad herausgehoben, daß er die Badflüssigkeit gerade noch berührte, und 1 Stde. weitererhitzt; dann ließ man langsam erkalten. Nach 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur, Absaugen und Auswaschen zuerst mit wenig Eisessig, dann mit Äther wurden 1.65 g **3b** (64%) erhalten. Seidige, weinrot-violette Nadelchen, blutrot im Mikroskop, vom Schmp.  $274^\circ$  (aus *N*-Methyl-anilin oder Aceton/Wasser), nahezu unlöslich in Wasser, Äther und Chloroform, schwer löslich in Äthanol, Acetonitril, Aceton und Dioxan, löslich in Natronlauge und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung mit sattgrüner Farbe, nicht jedoch in  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$  (294.3) Ber. C 65.30 H 3.43 N 9.52 Gef. C 65.1 H 3.47 N 9.2

Die äthanolische Lösung von **3b** zeigt grüne  $\text{FeCl}_3$ -Reaktion.

*1.1'-Diacetoxy-isoindigo (3g)*: 200 mg **3b** wurden durch kurzes Aufkochen mit 7 ccm *Acetanhydrid* nahezu vollständig gelöst, die Lösung heiß filtriert und langsam erkalten gelassen. Am nächsten Morgen hatten sich 110 mg analysenreines **3g** (43%) abgeschieden, die abgesaugt, zuerst mit Eisessig, dann mit Äther gewaschen und zur Analyse aus Dioxan umkristallisiert wurden. Samtrote Nadelchen, die nach Sintern und Verfärbung unscharf ab  $205^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$  (378.3) Ber. C 63.50 H 3.73 N 7.41 Gef. C 63.0 H 3.66 N 7.0

*1.1'-Dibenzoyloxy-isoindigo (3h)*: Zu der filtrierten Lösung von 500 mg **3b** in 15 ccm *2n* KOH wurden 1.2 g *Benzoylchlorid* portionsweise unter Umschütteln zugefügt. Aus der noch alkalischen Lösung schied sich 600 mg **3h** (70%) aus, die abgesaugt, mit Wasser alkalifrei gewaschen und zur Analyse aus Dimethylformamid umkristallisiert wurden. Rote Nadelchen, die nach Sintern unscharf ab  $205^\circ$  schmolzen.

$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_6$  (502.5) Ber. C 71.71 H 3.61 N 5.58 Gef. C 71.1 H 3.58 N 5.6

#### Umsetzung von **3b** mit Diazomethan

1. *1.1'-Dimethoxy-isoindigo (3i)*: Die Aufschlammung von 1.00 g **3b** in 30 ccm Methanol wurde bei  $-50^\circ$  mit einer vorgekühlten äther. *Diazomethan*-Lösung aus 3 g Nitrosomethylharnstoff<sup>6)</sup> versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stdn. bei  $-20^\circ$  aufbewahrt, wobei sich 750 mg **3i** (68%) als purpurrotes Pulver abschieden. Aus Dimethylformamid unter Nachwaschen mit Äther derbe, weinrote, metallisch glänzende Kristalle vom Schmp.  $247^\circ$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$  (322.2) Ber. C 67.08 H 4.38 N 8.69 2 OCH<sub>3</sub> 19.26  
Gef. C 66.4 H 4.23 N 8.3 OCH<sub>3</sub> 19.52

2. *1.1''-Dimethoxy-2.2''-dioxo-2.3.2''-3''-tetrahydro-dispiro[indol-3.5'- $\Delta^2$ -pyrazolin-4'.3''-indol]* (**4**): In die Suspension von 1.00 g **3b** in 20 ccm Methanol wurde eine äther. *Diazomethan*-Lösung aus 2.5 g Nitrosomethylharnstoff eingetragen. In stürmischer Reaktion fand Auflösung statt. Nach 25 Min. filterte man die rote Lösung von einem geringen Rückstand ab und ließ sie in einer Schale eindunsten. Nach 12 Stdn. schied sich 520–530 mg (42–43%) **4** ab, das für die nachfolgende thermische Zersetzung genügend rein war. Zur Analyse wurde das Rohprodukt in viel kaltem Methanol gelöst und durch Einengen der Lösung i. Vak. kristallisiert. Cremefarbene Kristalle vom Schmp.  $207^\circ$  (unter Rotfärbung).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_4$  (364.4) Ber. C 62.63 H 4.43 N 15.37 2 OCH<sub>3</sub> 17.03  
Gef. C 62.3 H 4.40 N 15.1 OCH<sub>3</sub> 16.6

<sup>6)</sup> Allgemeine Arbeitsvorschrift nach *F. Arndt*, Org. Syntheses, Coll. Vol. II, 165 (1943).

*1.1''-Dimethoxy-2.2''-dioxo-2.3.2''-3''-tetrahydro-dispiro[indol-3.1'-cyclopropan-2'.3''-indol]* (**5**):

a) Die Suspension von 2 g rohem **4** in 5 ccm Propionsäure wurde in einem vorgeheizten Bad auf 130° erhitzt. Die Reaktion setzte unter stürmischer Gasentwicklung ein und war nach 3–4 Min. beendet. Nach Erkalten wurden 900 mg grobe gelbliche Rhomben von **5** abgesaugt. Nach Auswaschen mit Methanol, dann mit Äther und Umkristallisation aus Essigester hellbeige bis cremefarbene Kristalle, die nach Sintern ab 235° unscharf unter Sublimation schmolzen.

$C_{19}H_{16}N_2O_4$  (336.4) Ber. C 67.84 H 4.79 N 8.33 2 OCH<sub>3</sub> 18.45

Gef. C 67.7 H 4.81 N 8.1 OCH<sub>3</sub> 17.7

Aus der Mutterlauge konnten nach längerer Zeit noch 120 mg weniger reines **5** gewonnen werden (Gesamtausb. ca. 55%).

b) 200 mg **4** wurden in kleinen Portionen in 2 ccm siedendes Xylol eingetragen. Nach jeder Zugabe erfolgte heftige Gasentwicklung. Beim Erkalten schied sich **5** ab, IR-identisch mit dem Produkt nach a).

c) Zur Suspension von 200 mg **4** in 3 ccm Acetonitril wurden 2 Tropfen Perchlorsäure gegeben, wobei **4** unter Gasentwicklung und Rotfärbung in Lösung ging. Nach Verdampfen des Lösungsmittels i. Vak. kristallisierten auf Zugabe von Methanol 20–30 mg **5**. Die methanolische Mutterlauge hinterließ nach Eindampfen i. Vak. ein dunkles Harz, das nicht kristallisierte.

*1.1'-Bis-methylcarbamoyloxy-isoindigo* (**3j**): Zu der Mischung von 0.5 g **3b** und 2 ccm *Methylisocyanat* wurden unter Rühren 0.7 ccm *Triäthylamin* gegeben. Die Reaktion setzte momentan unter Aufschäumen und Rotfärbung ein. Nach 15minütigem Rühren wurde das überschüss. Isocyanat i. Vak. abgedampft, der Rückstand mit Äther verrieben und abgesaugt. Ausb. 650 mg (quantitat.) rotes Kristallpulver von **3j**, das bei 190° unter Schwarzfärbung sintert, ohne zu schmelzen. **3j** spaltet in heißer Lösung Isocyanat ab. Zur Analyse wurde es aus lauwarmem Aceton mit Wasser gefällt.

$C_{20}H_{16}N_4O_6$  (408.4) Ber. C 58.82 H 3.95 N 13.72 Gef. C 58.5 H 4.10 N 13.1

*Cyclisierungs-Versuch*: Die Suspension von 700 mg rohem **3j** in 20 ccm Methanol wurde mit einer äther. *Diazomethan*-Lösung aus 3 g Nitrosomethylharnstoff versetzt, wobei **3j** sich unter gelinder Gasentwicklung allmählich auflöste. Die nach 1 Stde. von etwas Rückstand abfiltrierte Lösung hinterließ nach freiwilligem Verdunsten eine schmierige Masse, die durch Verreiben mit 1–2 ccm Methanol kristallisierte. Ausb. 110 mg **4**, IR-identisch mit dem oben beschriebenen **4**.

[191/69]