

Horst Schwall*) und Manfred Regitz

Kondensationsreaktionen mit 1.3-Dioxo-5.6-benzo-indanen

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

(Eingegangen am 10. Oktober 1969)

Es werden Synthesen für 2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-bis-[5.6-benzo-indanyl-(2)] (**16**) sowie Derivate des 2-Hydroxy-1.3-dioxo-2-[2-hydroxy-1.3-dioxo-indanyl-(2)]-5.6-benzo-indans (**10**, **11**, **14**) beschrieben. Als Aldoladditionsprodukte von 2-Acyloxy(bzw. -Hydroxy)-1.3-dioxo-Verbindungen an vicinale Triketone zerfallen sie in Lösung in Umkehrung ihrer Bildung; die 1.3-Diketon-Komponente wurde mit Xanthydrof abgefangen.

Condensation Reactions with 1.3-Dioxo-5.6-benzoindanes

Syntheses for 2.2'-dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-bis(5.6-benzo-2-indanyl) (**16**) and derivatives of 2-hydroxy-1.3-dioxo-2-(2-hydroxy-1.3-dioxo-2-indanyl)-5.6-benzoindane (**10**, **11**, **14**) are described. As products of aldolisation of 2-acyloxy(or-hydroxy)-1.3-dioxo compounds and vicinal triketones they decompose in solution in a reverse manner in which they are formed; the 1.3-diketone component was removed and identified by treatment with xanthidrol.

Ein allgemeines Syntheseprinzip zur Herstellung von Hydrindantin-Derivaten beruht auf der aldolartigen Kondensation von 2-Acyloxy-1.3-dioxo-indanen mit entsprechenden Trioxo-Verbindungen^{1,2)}.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir nun abschließend zu diesem Problemkreis über unsere Versuche mit 1.3-Dioxo-5.6-benzo-indanen.

Die erforderlichen 2-Acyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indane **4** sind durch kupferkatalysierte Verkochung von 1.3-Dioxo-2-diazo-5.6-benzo-indan (**2**) mit den entsprechenden Carbonsäuren gut zugänglich. Die Diazoverbindung selbst wird durch Diazogruppen-Übertragung³⁾ mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid auf 1.3-Dioxo-5.6-benzo-indan (**1**) in hoher Ausbeute erhalten. Sie wird charakterisiert durch das Trimorpholinophosphazin **3**⁴⁾.

Die Acyloxy-Verbindungen **4a** und **b** kuppeln mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid zu den Azoverbindungen **5**. Die Reaktion mit Xanthydrof dagegen führt zu unter-

*) Neue Adresse: C. H. Boehringer Sohn, 6507 Ingelheim/Rhein.

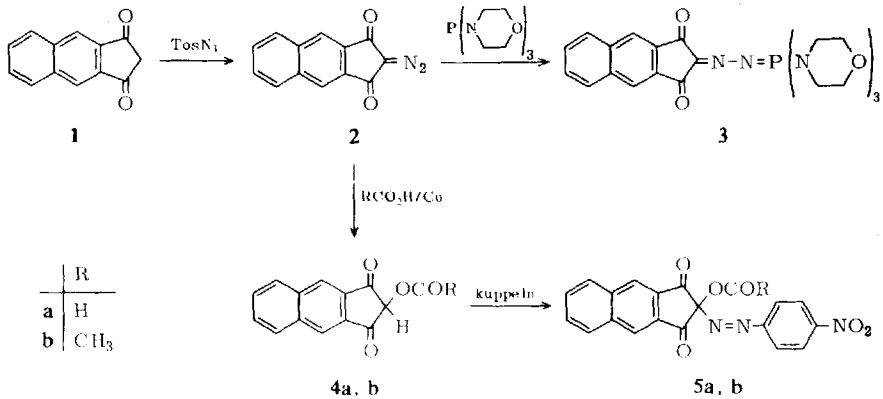
¹⁾ H. Schwall und M. Regitz, Chem. Ber. **101**, 2633 (1968).

²⁾ M. Regitz, H. Schwall, G. Heck, B. Eistert und G. Bock, Liebigs Ann. Chem. **690**, 125 (1965).

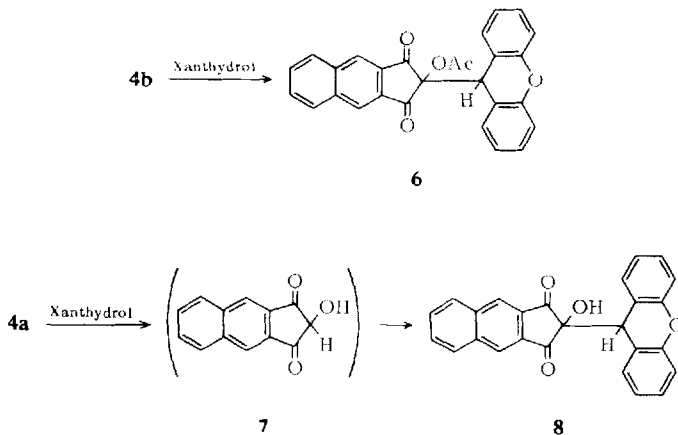
³⁾ Zusammenfassung: M. Regitz, Angew. Chem. **79**, 786 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 723 (1967).

⁴⁾ Die Umsetzung mit dem weniger nucleophilen Triphenylphosphin schlug im Gegensatz zu den Befunden am 1.3-Dioxo-2-diazo-4.5-benzo-indan¹⁾ fehl.

schiedlichen Ergebnissen. **4b** reagiert wie erwartet zum 2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-[xanthyl-(9)]-5.6-benzo-indan (**6**); aus **4a** dagegen entsteht unter den gleichen Reaktions-



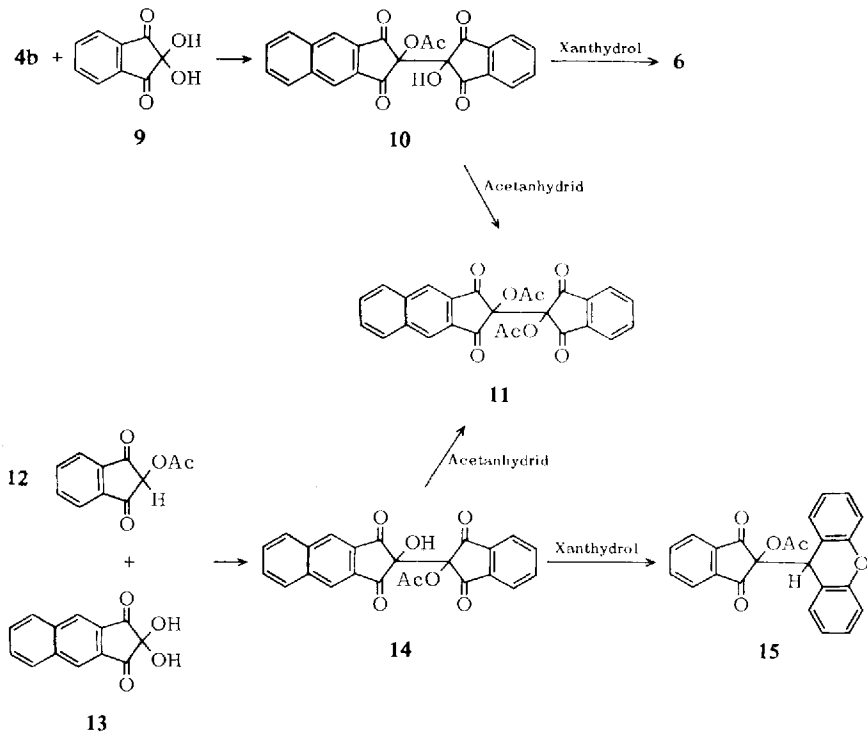
bedingungen (Erhitzen der Komponenten in Äthanol) offensichtlich durch Umesterung 2-Hydroxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (**7**), das dann mit Xanthydrol zum Xanthyl-Derivat **8** weiterreagiert.



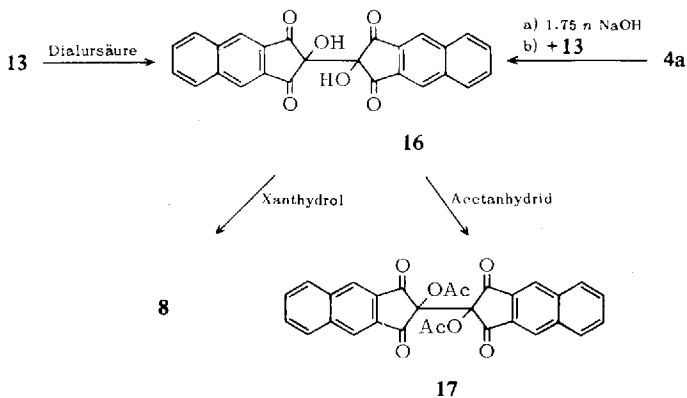
Mit Ninhydrin (**9**) reagiert **4b** glatt zum aldolartigen Kondensationsprodukt **10**. Die hierzu isomere Verbindung **14** mit vertauschter Hydroxy- bzw. Acetoxygruppe läßt sich auf analogem Wege aus 2-Acetoxy-1.3-dioxo-indan (**12**) und 5.6-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat (**13**) gewinnen.

Die Acetylierung der beiden Isomeren **10** und **14** führt, was ihre Struktur bestätigt, zum gleichen Diacetylderivat **11**.

Die monoacylierten Glykole **10** und **14**, die als Aldoladditionsprodukte acylierter 2-Hydroxy-1.3-dioxo-indane an entsprechende wasserfreie Triketone aufzufassen sind, zerfallen beim Erwärmen in Äthanol in Umkehrung ihrer Bildung, so daß bei Zusatz von Xanthydrol die Xanthylverbindungen **6** und **15** gebildet werden.



Entsprechend reagiert das symmetrische dibenzokondensierte Hydrindantin **16** mit Xanthydrol zu **8**. **16**, das nur mit 1 Mol Kristallwasser erhältlich ist⁵⁾, wird durch Umsetzung des Triketon-hydrats **13** mit Dialursäure⁶⁾ hergestellt. Man kann sich den Reaktionsablauf so vorstellen, daß durch Reduktion von **13** zunächst 2-Hydroxy-1,3-dioxo-5,6-benzo-indan (**7**) entsteht, das seinerseits mit noch vorhandenem **13** zu



⁵⁾ Die Stammverbindung dieser Klasse, das Hydrindantin, kristallisiert mit 2 Moll. Wasser. Weitere Beispiele in I. c. 1,2).

⁶⁾ Zur analogen Reduktion von Ninhydrin zu Hydrindantin s. S. Ruhemann, J. chem. Soc. [London] **99**, 1306 (1911).

16 kondensiert. Auf dem gleichen Prinzip beruht ein weiteres Herstellungsverfahren für **16**, bei dem das 2-Hydroxy-1.3-diketon **7** intermediär durch alkalische Verseifung von **4a** und anschließendes Ansäuern mit Eisessig erzeugt wird. Es fällt in Form eines roten Harzes an, das ohne weitere Reinigung mit **13** zu **16** bzw. mit Xanthydrol zu **8** weiter verarbeitet werden kann.

Die Struktur von **16** ergibt sich (neben der erwähnten Umsetzung mit Xanthydrol zu **8**) durch die Überführung in das Diacetylderivat **17**.

Die vorliegende Untersuchung wurde durch Sachmittel der Fa. *Spieß & Sohn*, Kleinkarlbach, gefördert, wofür wir an dieser Stelle danken. Ferner danken wir Herrn Prof. Dr. *B. Eistert* für die stetige Unterstützung dieser Arbeit, Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der IR-Spektren und Herrn Dipl.-Chem. *G. Humme* für die Ausführung der Elementaranalysen.

Beschreibung der Versuche

Alle Schmelzpunkte wurden im Heizblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren wurden mit dem Gerät Beckman IR-4 aufgenommen. Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte nach der Ultramikro-Schnellmethode von *Walisch*⁷⁾.

Herstellung der 2-Acyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indane und Kondensation mit Ninhydrin bzw. 5.6-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat

Trimorpholinophosphazin 3 aus 1.3-Dioxo-2-diazo-5.6-benzo-indan (**2**): Ein Gemisch aus 2.2 g **2**⁸⁾ und 3.0 g *Trimorpholinophosphin*⁹⁾ wird mit 50 ccm Chloroform 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Die tiefrote Lösung wird filtriert, nach dem Erkalten mit 50 ccm Äther versetzt, angerieben und 15 Min. bei -20° belassen. Ausb. 4.7 g (97%) violettes Rohprodukt vom Zers.-P. 198° . Aus absol. Acetonitril tief violett glänzende Kristalle vom Zers.-P. $199-201^{\circ}$. IR (KBr): 1669/cm (CO).

$C_{25}H_{30}N_5O_5P$ (511.5) Ber. C 58.70 H 5.92 N 13.70 Gef. C 56.68 H 5.95 N 13.73

2-Formyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (4a): Die auf 85° thermostatisierte Lösung von 4.4 g 1.3-Dioxo-2-diazo-5.6-benzo-indan (**2**)⁸⁾ in 85 ccm *Ameisensäure* wird unter Rühren mit 2.0 g *Kupferpulver* versetzt. Den sich entwickelnden Stickstoff fängt man über einer pneumatischen Wanne auf, filtriert und tropft zur erkalteten Lösung unter Anreiben 170 ccm Wasser. Ausb. 4.9 g (98%) braunbeiges Rohprodukt vom Zers.-P. 180° . Aus Benzol farblose Kristalle vom Zers.-P. $193-195^{\circ}$. IR (KBr): 1767 und 1724/cm (CO).

$C_{14}H_8O_4$ (240.2) Ber. C 70.00 H 3.36 Gef. C 70.2 H 3.32

2-Acetoxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (4b): 1.8 g **2**⁸⁾ werden zusammen mit 0.5 g *Kupferpulver* in 25 ccm *Eisessig* zum Sieden erhitzt. Nach Beendigung der Stickstoffentwicklung (ca. 10 Min.) filtriert man und läßt erkalten. Ausb. 1.7 g (83%) grünbraun schimmernder Kristalle vom Zers.-P. $204-206^{\circ}$. Durch häufiges Umkristallisieren aus Eisessig hellgelbe Nadelchen vom Zers.-P. $213-215^{\circ}$. IR (KBr): 1745 und 1724/cm (CO).

$C_{15}H_{10}O_4$ (254.3) Ber. C 70.85 H 3.96 Gef. C 70.0 H 3.89

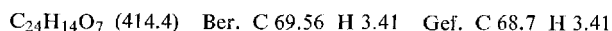
2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-(2-hydroxy-1.3-dioxo-indanyl-(2))-5.6-benzo-indan (10): 1.7 g **4b** werden zusammen mit 1.2 g *Ninhydrin (9)* in 45 ccm *Eisessig* 40 Min. unter Rückfluß erhitzt.

⁷⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

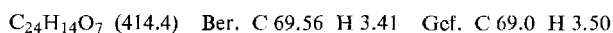
⁸⁾ *M. Regitz* und *H.-G. Adolph*, Chem. Ber. **101**, 3604 (1968).

⁹⁾ *Chemische Werke Hüls AG* (Erf. *W. Franke*), Dtsch. Bundes-Pat. 1024967, C. A. **54**, 7744h (1960).

Aus der dunklen Lösung scheiden sich alsbald Kristalle aus. Man filtriert und erhält 2.1 g (76%) bräunliches Rohprodukt vom Zers.-P. 248°. Die Reinigung erfolgt am besten durch Auskochen mit Eisessig, da die Substanz in allen üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich ist; der Zers.-P. steigt auf 250°. IR (KBr): 3448 (OH), 1733 und 1715/cm (CO).

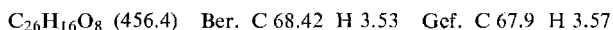


2-Hydroxy-1.3-dioxo-2-[2-acetoxy-1.3-dioxo-indanyl-(2)]-5.6-benzo-indan (14): Die Suspension von 0.4 g *2-Acetoxy-1.3-dioxo-indan (12)*¹⁰⁾ und 0.45 g *5.6-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat (13)*⁸⁾ in 25 ccm Äthanol wird 45 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach kurzer Zeit entsteht eine klare tiefgelbe Lösung, aus der sich bereits in der Hitze Kristalle ausscheiden. Man läßt erkalten, beläßt noch 1 Stde. bei -20° und filtriert. Ausb. 0.75 g (86%) gelbes Rohprodukt vom Zers.-P. 217°. Aus n-Butanol hellgelbe Kristalle vom Zers.-P. 218–219°. IR (KBr): 3436 (OH), 1748 und 1724/cm (CO).



2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-[2-acetoxy-1.3-dioxo-indanyl-(2)]-5.6-benzo-indan (11)

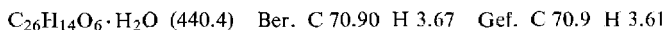
a) Aus **14**: Die Suspension von 0.45 g **14** in 15 ccm *Acetanhydrid* wird 30 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten und Anreiben erhält man 0.45 g (91%) einer bcigfarbenen Verbindung vom Zers.-P. 320–322°. Aus Eisessig farblose Kristalle vom Zers.-P. 330°. IR (KBr): 1754 und 1736/cm (CO).



b) Aus **10**: 0.45 g **10** werden in 15 ccm *Acetanhydrid* suspendiert und 90 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert von wenig Ungelöstem ab und läßt das rotbraune Filtrat abkühlen. Ausb. 0.3 g (61%) rohes **11** vom Zers.-P. 324–326°. Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-bis-[5.6-benzo-indanyl-(2)]-hydrat (16 · H₂O)

a) Aus *5.6-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat (13)*: Zu einer heißen Lösung von 1.0 g **13**⁸⁾ in 25 ccm Äthanol gibt man eine ebenfalls heiße Lösung von 0.35 g *Dialursäure*¹¹⁾ in 10 ccm Wasser und erhitzt 1 Stde. unter Rückfluß. Die Lösung wird etwas heller und scheidet ein gelbbraunes Produkt aus. Ausb. 0.85 g (88%) rohes **16 · H₂O** vom Zers.-P. ca. 330°. Aus Eisessig (sehr verlustreich!) gelbliche Kristalle vom Zers.-P. ca. 340° (die Substanz verfärbt sich beim Aufheizen über Rot nach Schwarz). IR (KBr): 3448 (OH) und 1745/cm (CO).



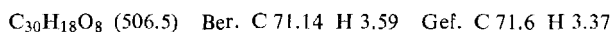
b) Aus *2-Formyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (4a)*: 1.0 g **4a** wird mit 8 ccm 1.75 n NaOH 30 Min. unter Stickstoff hydrolysiert. Das blaubraune Reaktionsgemisch wird mit Eisessig angesäuert, die tiefrote Verbindung sofort abgesaugt, in 30 ccm Äthanol aufgenommen und mit einer Lösung von 1.0 g *5.6-Benzo-indantrion-(1.2.3)-hydrat*⁸⁾ (**13**) in 20 ccm Äthanol vereinigt. Die entstehende braune Lösung wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Beim Erkalten und Anreiben erhält man 0.5–0.7 g (27–38%) bräunliches **16 · H₂O** vom Zers.-P. ca. 330°. Identitätsnachweis durch IR-Vergleich mit einer nach a) erhaltenen Probe.

2.2'-Diacetoxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-bis-[5.6-benzo-indanyl-(2)] (17): Die Suspension von 1.0 g **16 · H₂O** in 15 ccm *Acetanhydrid* wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Bereits während des Kochens scheiden sich aus der rotbraunen Lösung Kristalle aus. Nach dem Erkalten wird abgesaugt. Ausb. 0.7 g (61%) **17** vom Zers.-P. 310° (>240° Sintern und Schwarzfärbung). Die Substanz

¹⁰⁾ M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 1482 (1964).

¹¹⁾ R. S. Tipson, Org. Syntheses, Coll. Vol. **4**, 28 (1963).

ist in den üblichen Lösungsmitteln schwerlöslich. Reinigung erfolgt am besten durch Auskochen mit Eisessig. IR (KBr): 1754 und 1733/cm (CO).

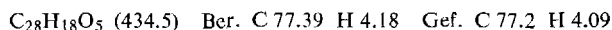


Umsetzungen mit XanthydroI

2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-[xanthyI-(9)]-5.6-benzo-indan (6)

a) Aus 2-Acetoxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (4b)

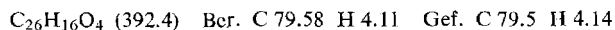
Die Suspension von 1.3 g **4b** und 1.0 g XanthydroI¹²⁾ in 70 ccm Äthanol wird 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten beläßt man noch 2 Stdn. bei -20° und filtriert. Ausb. 1.5–1.6 g (69–73%) rohes **6** vom Schmp. 240° . Aus n-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 243° . IR (KBr): 1739 und 1715/cm (CO).



b) Aus 2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-[2-hydroxy-1.3-dioxo-indanyl-(2)]-5.6-benzo-indan (**10**): 0.5 g **10** werden zusammen mit 0.3 g XanthydroI¹²⁾ in 30 ccm Äthanol suspendiert und $3\frac{1}{2}$ Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten scheiden sich beim Anreiben Kristalle aus. Man kühlt noch 30 Min. auf -20° und filtriert. Ausb. 0.45 g (86%) rohes **6** vom Schmp. 238 bis 243° . Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) erhaltenen Probe.

2-Hydroxy-1.3-dioxo-2-[xanthyI-(9)]-5.6-benzo-indan (8)

a) Aus 2-Formyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (**4a**) in siedendem Äthanol: Das Gemisch von 0.8 g **4a** und 0.7 g XanthydroI¹²⁾ in der nötigen Menge heißen Äthanol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen und Einengen des von braunen Zersetzungsprodukten befreiten Filtrats kristallisieren 0.7–0.8 g (53–61%) eines braunbeigen Rohproduktes vom Zers.-P. 200° aus. Aus n-Butanol blaßgelbe Nadelchen vom Zers.-P. 207 – 208° . IR (KBr): 3497 und 3425 (OH), 1742 und 1709/cm (CO).



b) Aus **4a** nach Verseifen mit 1.75 n NaOH: 1.5 g **4a** werden mit 12 ccm 1.75 n NaOH 30 Min. unter Stickstoff gerührt. Man säuert die blaubraune Lösung mit Eisessig an, saugt die entstandene tiefrote Verbindung sofort ab und vereinigt sie umgehend mit einer Lösung von 1.5 g XanthydroI¹²⁾ in 90 ccm Äthanol. Das schwarzbraune Reaktionsgemisch wird noch 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt, heiß filtriert, mit Tierkohle gereinigt und i. Vak. zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein braunes Öl, welches durch Anreiben zu beige-braunen, etwas öligen Kristallen erstarrt. Aus n-Butanol erhält man 0.4 g (16%) rohes **8** vom Zers.-P. 197° . Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) erhaltenen Probe.

c) Aus 2.2'-Dihydroxy-1.3.1'.3'-tetraoxo-bis-[5.6-benzo-indanyl-(2)]-hydrat (**16**·H₂O): Die Suspension von 0.15 g **16**·H₂O und 0.20 g XanthydroI¹²⁾ in 25 ccm Äthanol wird 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt und die klare rotorange Lösung nach Erkalten i. Vak. eingengt. Das hinterbleibende rote Öl erstarrt beim Anreiben mit absol. Äther zu rötlichen Kristallen. Aus n-Butanol erhält man 0.064 g (48%) farblose Kristalle vom Zers.-P. 201 – 203° . Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit einer nach a) hergestellten Probe.

2-Acetoxy-1.3-dioxo-2-[xanthyI-(9)]-indan (**15**): Aus 0.16 g **14** und 0.15 g XanthydroI¹²⁾ in 25 ccm Äthanol erhält man analog zu **6** aus **10** 0.12 g (81%) **15** vom Schmp. 230 – 231° (Lit.²⁾: 228 – 231°). Identitätsnachweis durch Misch-Schmp. und IR-Vergleich mit authent.²⁾ Probe.

¹²⁾ A. F. Hollemann, Org. Syntheses, Coll. Vol. 1, 554 (1941).

Umsetzungen mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid

2-[4-Nitro-benzolazo]-2-formyloxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (**5a**): 0.6 g **4a** werden in 30 ccm Äthanol suspendiert und unter Rühren im Eisbad mit einem 30proz. Überschuß an 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung¹³⁾ versetzt. Man rührt zunächst 1 Stde. bei 0–2° und anschließend noch 3 Stdn. bei Raumtemperatur. Ausb. 0.9 g (92%) gelbes Rohprodukt vom Zers.-P. 187°. Aus n-Butanol gelbe Nadelchen vom Zers.-P. 192°. IR (KBr): 1754 und 1724/cm (CO).

$C_{20}H_{11}N_3O_6$ (389.3) Ber. C 61.70 H 2.85 N 10.79 Gef. C 62.2 H 2.85 N 10.5

2-[4-Nitro-benzolazo]-2-acetoxy-1.3-dioxo-5.6-benzo-indan (**5b**): 0.85 g **4b** werden in 50 ccm Äthanol zum Sieden erhitzt und nach Erkalten mit einem 100proz. Überschuß an 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid-Lösung¹³⁾ versetzt. Man rührt 1 Stde. im Eisbad und filtriert. Ausb. 0.9 g (67%) dunkelgelbes Rohprodukt vom Zers.-P. 177–180°. Aus n-Butanol gelbe Kristalle vom Zers.-P. 190–191°. IR (KBr): 1745 und 1730/cm (CO).

$C_{21}H_{13}N_3O_6$ (403.4) Ber. C 62.52 H 3.25 N 10.42 Gef. C 62.4 H 3.13 N 10.3

¹³⁾ H. E. Fierz-David und L. Blangey, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 6. Aufl., S. 235, Springer-Verlag, Wien 1946.