

Theodor Severin und Holger Lerche

Darstellung und Reaktionen von 3-Hydroxy-2-diazo-indanon-(1)

Aus dem Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität München

(Eingegangen am 16. Januar 1970)

2-Diazo-indandion-(1.3) (**1**) wird durch Natriumborhydrid zu 3-Hydroxy-2-diazo-indanon-(1) (**2**) reduziert. Dessen Benzoessäureester **3** läßt sich thermisch in Gegenwart von Kupferoxid in 2-Benzoyloxy-inden-(2)-on-(1) (**6**) überführen.

Preparation and Reactions of 3-Hydroxy-2-diazoindan-1-ones

2-Diazo-indane-1,3-dione (**1**) is reduced to 3-hydroxy-2-diazo-indan-1-one (**2**) by sodium borohydride. The rearrangement of the benzoate **3** of compound **2** into 2-benzoyloxy-indenone **6** is performed by heating with cupric oxide.

Diazoverbindungen mit β -ständiger Hydroxylgruppe sind als mögliche Ausgangsverbindungen zur Darstellung von olefinischen Diazoniumsalzen von Interesse. Während Diazoketone ausgiebig untersucht worden sind, haben Diazoalkohole bisher anscheinend nur wenig Beachtung gefunden.

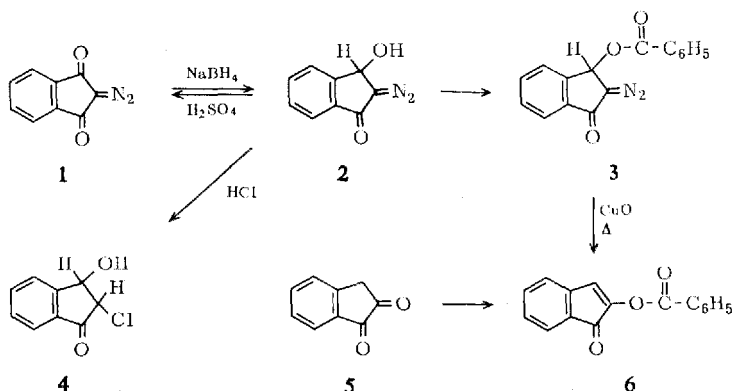
Bei der Umsetzung von 2-Diazo-indandion-(1.3) (**1**) mit Natriumborhydrid erhielten wir zu 55% 3-Hydroxy-2-diazo-indanon-(1) (**2**) als kristalline Verbindung. Im IR-Spektrum (in KBr) zeigt **2** ausgeprägte Banden bei 3360 (OH), 2100 ($=N_2$) und 1640/cm (CO). Das durch Borhydrid auf den 5-Ring übertragene H-Atom erscheint im NMR-Spektrum als Singulett bei $\tau = 3.98$ ppm (in CD_3OD)¹⁾.

Die Hydroxylgruppe in **2** läßt sich mit Benzoylchlorid und Natronlauge verestern; das kristalline Benzoat **3** ist selbst in siedendem Xylol stabil. Es zeigt keine Neigung zur spontanen Abspaltung des Benzoatrestes und Bildung des entsprechenden Diazoniumsalzes. Im IR-Spektrum (in KBr) findet man für die Ester- und Keto-Gruppe charakteristische Banden bei 1720 und 1680/cm; die Diazogruppe erscheint bei 2100/cm. Im NMR-Spektrum gibt das H-Atom des 5-Ringes ein Singulett bei $\tau = 2.98$ ppm (in $DCCl_3$)¹⁾. Trotz dieser extremen Signallage nehmen wir nicht an, daß ein Diazoniumsalz vorliegt, denn die UV-Spektren von **2** und **3** stimmen im längerwelligen Teil weitgehend überein. Außerdem kuppelt **3** nicht mit Phloroglucin, einem Phenol, das auch im sauren Bereich mit Diazoniumsalzen reagiert.

Beim Erhitzen von **3** mit Kupferoxid in siedendem Äthanol folgt auf die Stickstoffabspaltung eine 1.2-Verschiebung der Esterfunktion. Man erhält 60% 2-Benzoyloxy-inden-(2)-on-(1) (**6**).

Enolester des Indandions-(1.2) (**5**) wurden in der Literatur bisher nicht beschrieben. **6** wurde unabhängig durch Benzoylierung von Indandion-(1.2) dargestellt. Eine

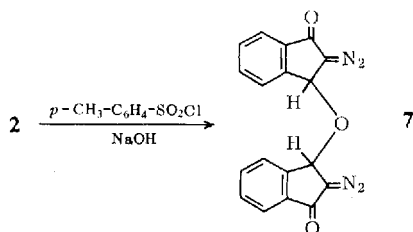
¹⁾ Tetramethylsilan als innerer Standard.



Hydrolyse des Enolesters **6** zu **5** gelang nicht. **6** zeigt im IR-Spektrum ausgeprägte Banden bei 1740 und 1725/cm (Ester- und 5-Ring-Carbonyl). Wäre **5** in 3-Stellung benzyliert worden, so sollte das erhaltene Produkt entweder die für enolisierte 1,3-Diketone typischen Banden oder aber in nicht enolisierter Form für die Benzoylgruppe eine Bande zwischen 1680–1700/cm aufweisen.

Die Säureumwandlung des Alkohols **2** ist abhängig von der Art der Säure und den Reaktionsbedingungen. Erhitzt man mit starker Schwefelsäure, so wird **2** wieder zu **1** oxydiert. Mit Salzsäure dagegen erhält man 2-Chlor-3-hydroxy-indanon-(1) (**4**). Die Struktur dieser Verbindung ergibt sich vor allem aus dem NMR-Spektrum: Die 5-Ring-Protonen erscheinen als Dubletts bei $\tau = 4.65$ und 5.53 ppm ($J = 4.0$ Hz, in DCCl_3)¹⁾. Im IR-Spektrum liegt die CO-Bande bei 1735/cm.

Um die OH-Gruppe in **2** durch einen Rest mit größerer Austrittstendenz zu ersetzen, haben wir versucht, Sulfonsäureester von **2** darzustellen. Aus **2** mit *p*-Toluolsulfonchlorid in Gegenwart verschiedener Basen isolierten wir lediglich den Äther **7**. Die Struktur folgt aus der Elementaranalyse, der Molekulargewichtsbestimmung und den Spektren.



Diese Verbindung zeigt im NMR-Spektrum für die 5-Ring-Protonen zwei Singulets bei $\tau = 4.00$ bzw. 3.87 ppm (in DCCl_3)¹⁾ mit dem Intensitätsverhältnis 5:9. Dieser Befund wird durch die asymmetrischen C-Atome erklärt, die die Bildung stereoisomerer Verbindungen verständlich machen. Im IR-Spektrum findet man eine CO-Bande bei 1686, eine Diazobande bei 2080/cm und ebenfalls in Übereinstimmung mit der angenommenen Struktur keine OH-Bande.

Beschreibung der Versuche

3-Hydroxy-2-diazo-indanon-(1) (**2**): Zu 7.5 g *2-Diazo-indandion-(1.3)* (**1**)²⁾ in 200 ccm Äthanol (nur ein Teil geht in Lösung) gibt man unter Rühren eine Lösung von 1.74 g *Natriumborhydrid* in 30 ccm Wasser. Durch Eiskühlung wird die Temperatur auf etwa 20° gehalten. Nach 5 Min. gießt man in 600 ccm Wasser und extrahiert 5mal mit je 100 ccm CH₂Cl₂. Die vereinigten Extrakte werden 2 mal mit je 50 ccm Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und bei 30° i. Vak. eingedampft. Den kristallinen Rückstand filtriert man mit CH₂Cl₂ über Al₂O₃ (Akt.-St. II, zur Trockensäulenchromatographie, Woelm, Höhe der Schicht 6 cm, Breite 2.5 cm). Das Eluat wird bei 30° i. Vak. eingedampft und aus Trichloräthylen umkristallisiert. Gelbe Kristalle, Zers.-P. 118–119°, Ausb. 55%.

C₉H₆N₂O₂ (174.2) Ber. C 62.06 H 3.48 N 16.08 Gef. C 61.88 H 3.49 N 16.00

UV (CH₃OH): λ_{max} 325 mμ (log ε = 3.94).

3-Benzoyloxy-2-diazo-indanon-(1) (**3**): 0.50 g **2** werden in 15 ccm 2*n* NaOH gelöst und mit 1 ccm *Benzoylchlorid* geschüttelt, bis der Säurechlorid-Geruch verschwunden ist. Man saugt den kristallinen Niederschlag ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Isopropylalkohol um: Gelbe Kristalle, Schmp. 127°, Ausb. 80%.

C₁₆H₁₀N₂O₃ (278.3) Ber. C 69.06 H 3.62 N 10.07 Gef. C 68.90 H 3.70 N 10.11

UV (CH₃OH): λ_{max} 318 (log ε = 3.92), 294 mμ (3.69).

2-Benzoyloxy-inden-(2)-on-(1) (**6**)

a) Aus **3**: 1 g **3** in 30 ccm Äthanol wird unter Zusatz von etwa 100 mg *Kupferoxid* eine Stde. unter Rückfluß gekocht. Man filtriert heiß, dampft bei 40° i. Vak. ein und wäscht den gebildeten kristallinen Rückstand mit eiskaltem Äthanol. Orangefarbene Kristalle, Schmp. 117° aus Isopropylalkohol, Ausb. 60%.

C₁₆H₁₀O₃ (250.3) Ber. C 76.76 H 4.03 Gef. C 76.53 H 4.05

Erhitzt man **6** in Dioxan/konz. Salzsäure (3 : 1) 2 Stdn. zum Sieden, so tritt praktisch keine Veränderung ein; durch Natronlauge dagegen wird **6** in dunkle Zersetzungsprodukte unbekannter Struktur umgewandelt; lediglich Benzoessäure ist isolierbar. Vermutlich entsteht zunächst **5**, doch dieses Diketon ist gegenüber Alkalien instabil.

b) Aus *Indandion-(1.2)* (**5**): 0.1 g **5**³⁾ in 0.3 ccm Pyridin werden mit 0.8 g *Benzoylchlorid* versetzt. Man schüttelt kurz um, gibt nach 2 Min. 3 ccm Wasser hinzu und säuert sofort mit konz. Salzsäure an. Man verdünnt nochmals mit 10 ccm Wasser und schüttelt mit CH₂Cl₂ aus. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über CaCl₂ getrocknet und bei 30° i. Vak. eingedampft. Die Identität mit dem aus **3** erhaltenen Produkt wird durch Misch-Schmp. und IR-Spektrum festgestellt.

2-Chlor-3-hydroxy-indanon-(1) (**4**): Zu einer fast auf den Siedepunkt erhitzten Lösung von 1 g **2** in 30 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser werden langsam 3 ccm konz. *Salzsäure* tropfenweise hinzugefügt. Nach dem Erkalten gießt man in ein Gemisch von je 50 ccm CH₂Cl₂ und Wasser ein und schüttelt kräftig durch. Die organische Phase wird mehrfach mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. eingedampft. Der ölige Rückstand kristallisiert unter Eiskühlung bei Zugabe von wenig CCl₄. Farblose Kristalle, Schmp. 100° aus Trichloräthylen, Ausb. 65%.

C₉H₇ClO₂ (182.6) Ber. C 59.20 H 3.87 Cl 19.36 Gef. C 59.15 H 3.96 Cl 19.53

²⁾ M. Regitz und G. Heck, Chem. Ber. **97**, 4192 (1964).

³⁾ W. H. Perkin, jr., W. M. Roberts und R. Robinson, J. chem. Soc. [London] **101**, 234 (1912).

Oxydation von 2 zu 1: Eine Lösung von 0.3 g **2** in 1.5 ccm Tetrahydrofuran wird mit 1 ccm 60proz. Schwefelsäure versetzt und 3 Min. zum Sieden erhitzt. Man gießt in ein Gemisch von CH₂Cl₂/H₂O ein. Beim Eindampfen der organischen Phase erhält man **1** als Rückstand (55%). Identifizierung durch IR-Spektrum und Misch-Schmp.

Bis-[3-oxo-2-diazo-indanyl-(1)]-äther (7): 0.25 g **2** werden in 2.5 ccm 1.5*n* NaOH gelöst und nach Zusatz von 0.31 g *p*-Toluolsulfochlorid in 1.5 ccm Tetrahydrofuran etwa eine Stde. geschüttelt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Bläßgelbe Kristalle, Schmp. 204° aus Aceton, Ausb. 10%.

C₁₈H₁₀N₄O₃ (330.3) Ber. C 65.46 H 3.05 N 16.97

Gef. C 65.37 H 3.32 N 16.73

Mol.-Gew. 330, 324 (osmometr. in Benzol)

[16/70]