

Bernd Eistert und Otto Ganster¹⁾

Umsetzungen von Diazoalkanen mit Chinonen und α -Diketonen, XVII²⁾

Abfangen intermediärer 1:1-Additionsprodukte aus Diazomethan und Isatinen bzw. Indandionen-(1.2)

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Saarbrücken

(Eingegangen am 17. August 1970)

Durch Abfangen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester oder Tetrahalogen-*o*-benzoquinonen ließ sich nachweisen, daß bei der Einwirkung Methanol-freier Diazomethanolösung auf Isatine **1b–d** und Indandione **9a–d** Aldol-artige 1:1-Additionsprodukte **5b–d** bzw. **10a–d** („Diazo-aldoles“) entstehen. Zusatz von Methanol katalysiert die N₂-Abspaltung und damit die Folgereaktionen.

Reactions of Quinones and α -Dicarbonyl Compounds with Diazoalkanes, XVII²⁾

Trapping of Intermediary 1:1-Addition Products from the Reaction of Diazomethane with Isatines or Indane-1.2-diones

By trapping with dimethyl acetylenedicarboxylate or tetrahalo-*o*-benzoquinones it was shown that treatment of isatines **1b–d** and indanediones **9a–d** with methanol-free diazomethane solutions leads to aldolic 1:1 adducts **5b–d** and **10a–d** („diazo-aldoles“), respectively. Addition of methanol catalyses N₂-elimination, thus resulting in further reactions.

Viele Umsetzungen zwischen aliphatischen Diazo- und Carbonylverbindungen lassen sich, wie am Beispiel der *Isatine* **1** erläutert sei, so verstehen, daß zunächst nucleophiler Angriff des Diazo-C-Atoms an der CO-Gruppe erfolgt³⁾; das entstandene Zwitterion **2** cyclisiert entweder unter N₂-Abspaltung zum Epoxid **3** oder wandelt sich unter Prototropie in die α -Hydroxy-diazoverbindung **5** („Diazo-aldol“) um, und letztere erleidet unter N₂-Abspaltung Ringerweiterung zu **4** und **7**.

Stabile, kristalline Additionsprodukte vom Typus **5** wurden bereits mehrfach beim Vermischen von Diazoessigester⁴⁾ oder α -Diazoketonen⁵⁾ mit besonders aktiven Carbonylverbindungen gefunden und konnten nachher in Ringerweiterungsprodukte

¹⁾ Aus der Dissertation *O. Ganster*, Univ. Saarbrücken 1970.

²⁾ XVI. Mitteil.: *B. Eistert*, *H. Fink*, *K. Pfleger* und *G. Küffner*, Liebigs Ann. Chem. **735**, 145 (1970).

³⁾ Übersicht und ausführliche Schemata s. *B. Eistert*, *M. Regitz*, *G. Heck* und *H. Schwall* in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. X/4, S. 712 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

⁴⁾ *H. Biltz* und *E. Kramer*, Liebigs Ann. Chem. **436**, 154 (1924); *B. Eistert* und *E.-A. Hackmann*, ebenda **657**, 120 (1962); *B. Eistert* und *H. Selzer*, Chem. Ber. **96**, 1234 (1963); *B. Eistert* und *G. Borggreffe*, Liebigs Ann. Chem. **718**, 142 (1968).

⁵⁾ *B. Eistert* und *P. Donath*, Chem. Ber. **102**, 1725 (1969).

vom Typus **4** oder **7** umgewandelt werden. Kürzlich wurden sogar analoge kristalline 1:1-Addukte aus Diazomethan und aktiven Carbonylverbindungen isoliert und analysiert⁶⁾: meistens zersetzten sie sich aber rasch, oft explosionsartig.

Wir versuchten nun, die Anwesenheit solcher Diazoaldole **5** in Reaktionsgemischen aus Diazomethan und Carbonylverbindungen durch *Abfang*methoden zu beweisen. Triphenylphosphin, das Diazoalkane zu Phosphazinen addiert⁷⁾, war hierfür wenig geeignet, weil es anscheinend rascher mit Diazomethan als mit dem Addukt reagiert. Dagegen gelang es, das aus je 1 Mol. Diazomethan und wasserfreiem *Chloral* entstehende 3.3.3-Trichlor-2-hydroxy-1-diazo-propan durch 1,3-dipolare Addition an *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* abzufangen⁸⁾, wobei das primär wohl entstehende Δ^1 -Pyrazol sofort zum kristallinen Δ^2 -Pyrazol isomerisiert.

Wir wandten nun die gleiche *Abfang*methode auch in der *Isatin*-Reihe an.

Unsubstituiertes Isatin (**1a**) reagierte auch bei -20° sehr rasch unter N_2 -Abspaltung mit ätherischer Diazomethanlösung, so daß sich das Diazoaldol **5a** bisher nicht abfangen ließ; man erhielt neben wechselnden Mengen Epoxid **3a** das Ring-erweiterungsprodukt **4a** und seinen Enol-methyläther⁹⁾.

1-Methyl-isatin (**1b**) zeigte bei Zugabe überschüssiger, Methanol- und Alkali-freier ätherischer Diazomethanlösung in der Kälte keine N_2 -Entwicklung. Erst bei Zugabe von Methanol oder kleinen Mengen HCl erfolgte unter N_2 -Abspaltung die bekannte⁹⁾ Ringerweiterung zu **4b**. Um in der ursprünglichen rein ätherischen Lösung das Diazoaldol **5b** nachzuweisen, wurde zunächst in der Kälte durch Druckverminderung das überschüssige Diazomethan weitgehend entfernt (wobei noch kein N_2 abgespalten wurde) und dann ein kleiner Überschuß *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* hinzugefügt. Dabei fielen nach Kühlen und Anreiben Kristalle des erwarteten Addukts **6b** aus.

Die Struktur **6b** wird durch das IR-Spektrum gestützt, das u. a. bei 3185/cm eine scharfe OH- und bei 3096/cm die Pyrazol-NH-Bande zeigt (etwas verbreitert infolge schwacher Chelatisierung mit der 5-ständigen Estergruppe).

Das NMR-Spektrum von **6b** weist Signale von drei CH_3 -Gruppen auf. Das stark verbreiterte Signal bei δ 3.32 schreiben wir der im Pyrazolring 4-ständigen Methoxycarbonyl-Gruppe zu, die, wie man am Modell sieht, in ihrer Rotation um die Bindungs-Achse zum Pyrazolring sterisch behindert ist. Das Signal bei δ 3.15 dürfte der *N*-Methylgruppe zukommen und das bei δ 3.78 der 5-ständigen Methoxycarbonylgruppe.

Als noch besseres *Abfang*mittel für Diazoaldole vom Typus **5** erwiesen sich *Tetrachlor-* und *Tetrabrom-o-benzochinon*. Es ist bekannt, daß gerade diese *o*-Chinone mit Diazomethan und -äthan sowie mit Phenyldiazomethan rasch unter N_2 -Abspaltung *Tetrahalogen-benzodioxole* bilden¹⁰⁾. Tatsächlich erfolgte beim Zutropfen der äthe-

⁶⁾ B. Eistert und P. Donath, Chem. Ber. **103**, 993 (1970).

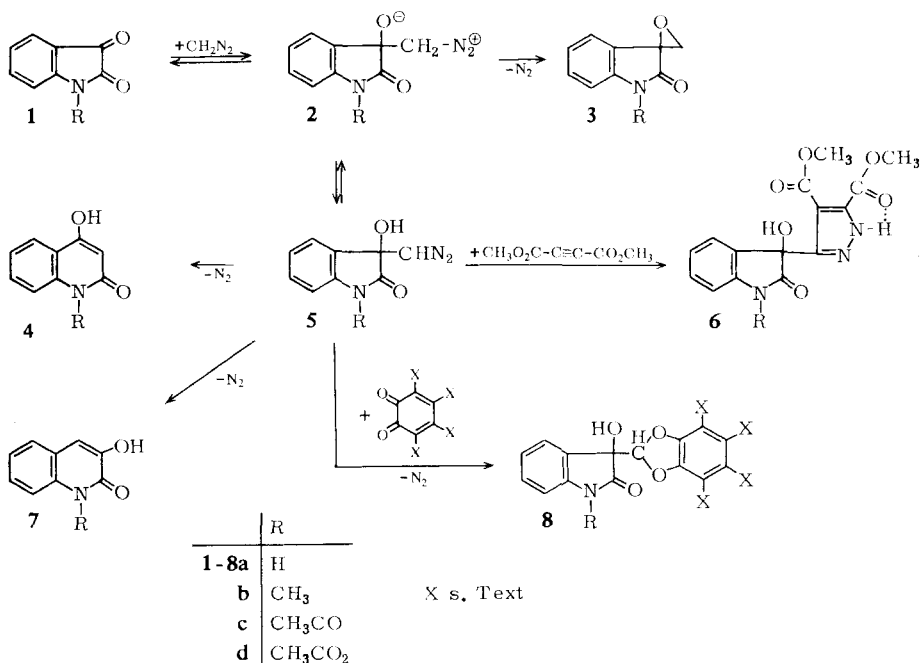
⁷⁾ G. Wittig und W. Haag, Chem. Ber. **88**, 1654 (1955).

⁸⁾ B. Eistert und H. Juraszyk, Chem. Ber. **103**, 2707 (1970).

⁹⁾ B. Eistert und H. Selzer, Chem. Ber. **96**, 134 (1963).

¹⁰⁾ L. Horner und E. Lingnau, Liebigs Ann. Chem. **573**, 30 (1951); A. Schönberg und G. Schütz, Chem. Ber. **95**, 2386 (1962); R. Gruschke, Dissertation, Univ. Saarbrücken 1968.

rischen Lösung von Tetrabrom-*o*-chinon zu der aus 1-Methyl-isatin (**1b**) und Diazomethan erhaltenen Lösung von **5b** sofort lebhaftes N_2 -Entwickeln und Entfärbung, und man erhielt das farblose kristalline Dioxol **8b** (X = Br). Sein IR-Spektrum zeigt bei 3205/cm eine kräftige OH-Bande; im NMR-Spektrum sieht man bei δ 6.66 das Signal des Methin-Protons.



Analog erhielten wir die Abfangprodukte **8c** und **8d** (X = Br). Die dabei zunächst erhaltenen Lösungen der Diazoaldole **5c** und **5d** lieferten mit Acetylendicarbonsäuredimethylester bisher nicht kristallisierende Produkte.

Wir haben die hier beschriebenen Abfangreaktionen für Diazoaldole an verschiedenen anderen Ausgangs- α -Diketonen studiert und berichten zunächst über Ergebnisse an den Indandionen-(1.2) **9a**–**9d**.

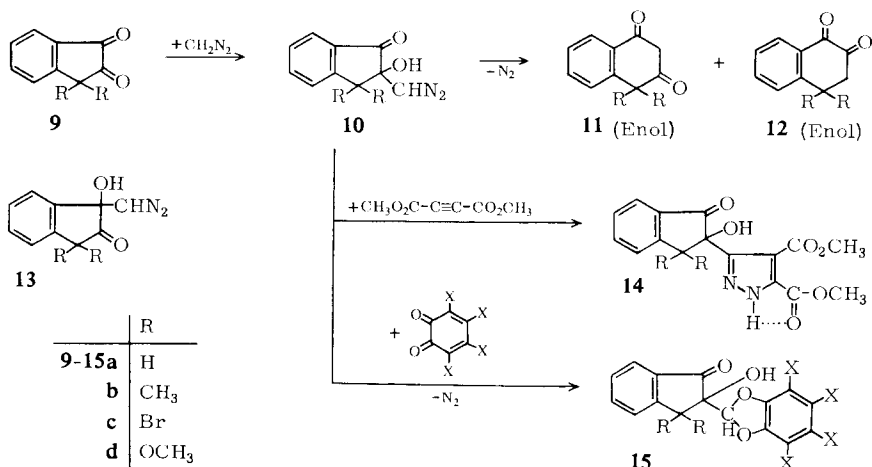
Im Gegensatz zu den Isatinen **1a**–**1d**, wo die 2-ständige Carbonylgruppe durch Carbonamid-Mesomerie geschützt ist und der Angriff des Diazomethans an der Benzoyl-CO-Gruppe erfolgt, wird das 1.1-Dimethyl-indandion **9b** durch Alkalifreie ätherische Diazomethanlösung an der 2-ständigen CO-Gruppe angegriffen; die nach N_2 -Abspaltung isolierbaren Endprodukte **11b** und **12b** können nur aus **10b** entstehen¹¹⁾. Für die Indandione-(1.2) **9a**, **9c** und **9d** liegt bisher kein solcher Nachweis vor, so daß dort die Formel **13** noch nicht ganz auszuschließen ist. Das hätte natürlich auch entsprechende Folgen für die Formulierung der Abfangprodukte. Wir nehmen vorerst Addition am 2-ständigen C-Atom an.

¹¹⁾ B. Eistert, Robert Müller, I. Mussler und H. Selzer, Chem. Ber. **102**, 2429 (1969), und zwar S. 2432. Dort auch Beschreibung des isomeren α -Diketons und seines Entstehens.

Wenn man Lösungen der Indandione **9** in Tetrahydrofuran oder Äther bei ca. -10° mit überschüssiger destillierter ätherischer Diazomethanlösung versetzte, trat keine oder nur sehr schwache N_2 -Entwicklung auf. Die Reaktivität nahm in der Reihenfolge **9a**–**9d** zu. Bei **9b** verschwand die Farbe des Ausgangsstoffes nicht vollständig; bei vorsichtigem Einengen der Lösung vertiefte sich die Farbe, weil dadurch das Gleichgewicht zugunsten des Ausgangsstoffes **9b** verschoben wurde.

Im Falle des Dibrom-indandions **9c** schieden sich bei vorsichtigem Entfernen des überschüssigen Diazomethans und der Hauptmenge des Äthers große Mengen zitronengelber Nadelchen aus, die beim Abfiltrieren nach kurzer Zeit mit stark rußender Flamme heftig verpufften. Diese Unbeständigkeit ließ uns von weiterer Untersuchung des Diazoaldols **10c** vorerst Abstand nehmen.

In allen Fällen, auch bei **10c**, konnten wir aus den vom überschüssigen Diazomethan möglichst befreiten Lösungen der Diazoaldole **10** die entsprechenden Tetrahalogenbenzodioxole **15** und, soweit untersucht, auch Pyrazole **14** kristallin isolieren.



Die NMR-Spektren der aus den *N*-substituierten Isatinen erhaltenen Tetrahalogenbenzodioxole **8b**–**d** wurden in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ aufgenommen (Tab. 1) und zeigen daher kein OH-Signal.

Tab. 1. Chemische Verschiebungen δ (in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) für das Methin-Proton und für die Methyl-Protonen des Substituenten R der Tetrahalogenbenzodioxole **8**

	CH	R	CH ₃
8b	6.66	CH ₃	3.17
8c	6.23	CH ₃ CO	2.41
8d	6.34	CH ₃ CO ₂	2.62

Unsubstituiertes Tetrabrom-benzo- dioxol	6.15	---	---
--	------	-----	-----

Die NMR-Spektren der Benzodioxole **15a** – **d** konnten in CDCl_3 aufgenommen werden. Hier erscheinen die Signale des Methin-Protons ebenfalls im Bereich δ 6.3, wobei nur das von **15c** wegen des starken induktiv-polarisierenden Einflusses der Brom-Atome um einen größeren Betrag zu tieferem Feld verschoben ist. Ähnlich ist auch der Einfluß auf die OH-Proton-Signale.

Im Gebiet der Protonen der Substituenten R findet man ein komplizierteres Bild (s. Tab. 2):

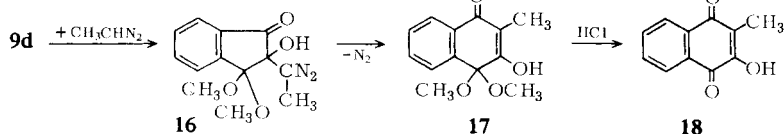
Tab. 2. NMR-Daten (δ) der Benzodioxole **15** (in CDCl_3)

	CH	OH	R	H von R
15a	6.32	3.50	H	3.58 und 3.25 (Dubletts)
15b	6.33	3.53	CH_3	1.70 und 1.20
15c	6.71	4.13	Br	—
15d	6.33	3.60	OCH_3	3.67 und 3.16

An Modellen erkennt man, daß der Indanon- und der Benzodioxol-Teil der Molekeln nicht beliebig um die gemeinsame Bindung rotieren können, sondern zwischen zwei nicht-identischen Formen pendeln. Deshalb findet man im NMR-Spektrum von **15a**, **b** und **d** jeweils zwei den Protonen der Substituenten R zukommende Signale, die überdies bei **15a** zu einem AB-Muster aufgespalten sind (d mit $J = 17$ Hz). Nach Acetylierung der OH-Gruppe von **15a** findet man statt zwei Dubletts nur noch ein Signal. Wir nehmen an, daß die Abschirmung des zur OH-Gruppe *cis*-ständigen Protons durch die Acetylierung gerade soweit erniedrigt wird, daß sein Signal mit dem des *trans*-ständigen Protons zusammenfällt.

Wenn die in den ursprünglichen Lösungen vorhandenen Diazoaldole **10** Zwischenprodukte der Ringerweiterung sind, sollten bei Zusatz von Methanol unter N_2 -Abspaltung die Ringerweiterungsprodukte **11** und **12** entstehen. Versuche, aus der **10a**-Lösung definierte Produkte zu erhalten, schlugen bisher fehl, während dies, wie bereits erwähnt, bei **10b** gut realisierbar ist. Bei Zusatz von Methanol zur Lösung des Dibrom-Derivats **10c** wurde neben undefinierten Ölen mit ca. 18% Ausbeute das ringerweiterte *trans*-fixierte β -Diketon **11c** bzw. seine (in verd. Natriumcarbonat-Lösung lösliche) Enolform erhalten; aus der Dimethoxy-Verbindung **10d** erhielt man unter den gleichen Bedingungen keine kristallinen Produkte.

Bei der Methanol-katalysierten N_2 -Abspaltung aus dem mit Diazoäthan und **9d** erhaltenen homologen **16** aber ließ sich wieder das ringerweiterte β -Diketon **17** bzw. seine Enolform rein isolieren. Abspaltung der Acetalgruppe mit ätherischer HCl-Lösung lieferte schließlich das bereits bekannte¹²⁾ 3-Hydroxy-2-methyl-naphthochinon (1.4) (**18**).



¹²⁾ F. Weygand und K. Schröder, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1844 (1941); Synthese aus Triketo-indan und Diazoäthan: B. Eistert und Robert Müller, Chem. Ber. **92**, 2071 (1959).

Methanol katalysiert also, ähnlich der NH-Gruppe des Isatins **1a**, die N_2 -Abspaltung aus den Diazoaldolen, wobei Ringerweiterungsprodukte entstehen. Aus diesen Befunden ergibt sich u. a., daß es von Vorteil sein kann, bei beabsichtigten Umsetzungen mit Diazoalkanen zunächst unter Ausschluß von Methanol und dergleichen zu arbeiten und diese Katalysatoren erst der entstandenen Diazoaldol-Lösung zuzusetzen.

Die vorliegende Arbeit wurde durch Sachmittel der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, Bad Godesberg, und durch Chemikalien-Spenden der Industrie gefördert, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

Unser Dank gilt ferner Herrn Prof. Dr. *W. Walisch* und seinen Mitarbeitern für die Elementaranalysen, Herrn *J. Müller* für die Aufnahme der IR- und NMR-Spektren und nicht zuletzt Herrn Dozent Dr. *H. Dürr* für die Diskussion der NMR-Spektren.

Beschreibung der Versuche

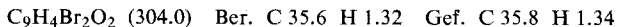
Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-, die NMR-Spektren mit einem Varian-A 60-Gerät aufgenommen.

Die Elementaranalysen wurden nach *Walisch*¹³⁾ ausgeführt. Die Schmelz- und Zersetzungspunkte sind unkorrigiert.

Die für die Versuche benützten ätherischen Diazomethan- und -äthan-Lösungen wurden aus umkristallisiertem Nitrosoalkylharnstoff hergestellt, über KOH getrocknet und destilliert; der Gehalt betrug ca. 2.8 g/100 ccm Äther.

Die Ausgangsstoffe **1** und **9** wurden nach bekannten Methoden hergestellt; nur für **9c** mußte ein verbessertes Verfahren ausgearbeitet werden.

1,1-Dibrom-indandion-(2.3) (9c): Zur Lösung von 20 g *Indandion-(1.2) (9a)* in 400 ccm Essigsäure gab man ca. 0.5 g wasserfreies *Natriumacetat* und 46 g *Brom*, erhitzte unter einem gut ziehenden Abzug, bis der Rücklauf nahezu farblos war (ca. 6 Stdn.) und verdampfte im Rotationsverdampfer die Essigsäure möglichst vollständig. Das hinterbleibende orange-farbene Öl erstarrte beim Abkühlen. Umkristallisieren aus Benzin F (Sdp. 100–160°) unter Zusatz von Adsorptionskohle lieferte 31 g (74%) farblose Kristalle vom Schmp. 140° (Lit.¹⁴⁾: 141–142°).



Allgemeine Arbeitsweise zur Herstellung von Lösungen der Diazoaldole 5 und 10 aus den α -Dicarbonylverbindungen 1 und 9 mit Diazomethan: Man löste die *Dicarbonylverbindung* in reinem, sorgfältig getrocknetem und frisch destilliertem Äther oder Tetrahydrofuran und fügte unter Kühlung und Rühren einen großen Überschuß (ca. 5–10 Äquivalente) ätherische destillierte *Diazomethan*-Lösung zu. Während unsubstituiertes **1a** sofort N_2 entwickelte und bei der Aufarbeitung das Epoxid **3a** und das Ringerweiterungsprodukt **7a** sowie dessen Enol-methyläther lieferte, war bei Verwendung der *N*-substituierten Isatine **1b–d** und der Indandione **9a–d** keine oder nur sehr schwache N_2 -Entwicklung zu beobachten. Im einzelnen wurde die folgt verfahren, wobei Lösungen der jeweils genannten *Diazoaldole* entstanden:

3-Hydroxy-1-methyl-3-diazomethyl-indolon-(2) (5b): Aus 1.0 g (0.62 Mol) *1-Methyl-isatin (1b)* in 50 ccm Tetrahydrofuran mit ca. 100 ccm ätherischer *Diazomethan*-Lösung, 60 Min. bei 0°.

¹³⁾ *W. Walisch*, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).

¹⁴⁾ *C. F. Koelsch* und *H. Hochman*, J. org. Chemistry **3**, 504 (1938).

3-Hydroxy-3-diazomethyl-1-acetyl-indolon-(2) (**5c**): Aus 3.8 g (2 Mol) *1-Acetyl-isatin* (**1c**)¹⁵⁾ in 100 ccm Tetrahydrofuran mit ca. 200 ccm *Diazomethan*-Lösung, 60 Min. bei 0°.

3-Hydroxy-1-acetoxy-3-diazomethyl-indolon-(2) (**5d**): Aus 1.0 g (0.5 Mol) *1-Acetoxy-isatin* (**1d**)¹⁶⁾ in 50 ccm Tetrahydrofuran mit ca. 100 ccm *Diazomethan*-Lösung, 10 Min. bei 0°.

2-Hydroxy-2-diazomethyl-indanon-(1) (**10a**): Aus 0.44 g (0.3 Mol) *Indandion-(1.2)* (**9a**) in 50 ccm Tetrahydrofuran mit ca. 60 ccm *Diazomethan*-Lösung, 30 Min. bei 0°.

2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2-diazomethyl-indanon-(3) (**10b**): Aus 1.0 g (0.57 Mol) *1.1-Dimethyl-indandion-(2.3)* (**9b**)¹⁷⁾ in 10 ccm Tetrahydrofuran und ca. 65 ccm *Diazomethan*-Lösung, 30 Min. bei 0°.

1.1-Dibrom-2-hydroxy-2-diazomethyl-indanon-(3) (**10c**): Aus 2.1 g (0.69 Mol) **9c** in 150 ccm Äther mit ca. 70 ccm *Diazomethan*-Lösung, 120 Min. bei -10°. Die so erhaltene Lösung wurde, wie in den anderen Beispielen, für die Abfangreaktionen benützt. Die Isolierung von **10c** gelang auf folgende Weise:

Zur Lösung von 8.4 g **9c** in 300 ccm absol. Äther gab man bei 0° unter Rühren eine aus 10 g *Nitrosomethylharnstoff* bereitete, destillierte und dann mit Eis gekühlte *Diazomethan*-Lösung. Man ließ im lose verschlossenen Kolben 5 Stdn. im Eisschrank stehen und engte dann unter fortgesetzter Kühlung mit Eiswasser im Rotationsverdampfer auf ca. 100 ccm ein. Dabei schieden sich zitronengelbe Kristallnadelchen ab. Beim Abfiltrieren auf einer eisgekühlten Nutsche verpufften die Kristalle unter Ruß-Entwicklung nach mehr oder weniger langer Zeit sehr heftig, so daß von weiteren Untersuchungen abgesehen wurde.

2-Hydroxy-1.1-dimethoxy-2-diazomethyl-indanon-(3) (**10d**): Aus 2.0 g (1.0 mMol) *1.1-Dimethoxy-indandion-(2.3)* (**9d**)¹⁸⁾ in 20 ccm Tetrahydrofuran mit ca. 100 ccm *Diazomethan*-Lösung, 30 Min. bei -10°.

Abfangen der Diazocaldole 5 und 10 aus ihren Lösungen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester und mit Tetrahalogen-o-benzochinon

Allgemeine Arbeitsweise: Die nach vorstehenden Angaben hergestellten Lösungen von **5** und **10** wurden nach den angegebenen Zeiten im Rotationsverdampfer unter Köhlen vom überschüssigen *Diazomethan* befreit, ohne daß die Lösungen wesentlich eingengt werden, worauf man einen kleinen Überschuß des Abfangmittels zutropfte.

*Abfangen der gelösten Diazoaldole mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester *)*

3-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-3-[4.5-bis-methoxycarbonyl-pyrazolyl-(3)]-indolin (**6b**): Zur weitgehend von *Diazomethan* befreiten Lösung von **5b** gab man 1.0 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester*, beließ 12 Stdn. im Kühlschranks und dampfte i. Vak. ein. Das hinterbleibende gelbe Öl erstarrte beim Verreiben mit Diisopropyläther; Ausb. ca. 40% farblose Kristalle vom Schmp. 213–214° (aus absol. Äthanol/Petroläther).

C₁₆H₁₅N₃O₆ (345.3) Ber. C 55.7 H 4.38 N 12.17 Gef. C 55.7 H 4.27 N 11.85

*) Die Ausbeuten beziehen sich auf die eingesetzten Mengen **1** bzw. **9**.

¹⁵⁾ Th. L. Jacobs, S. Winstein, G. B. Linden, J. H. Robson, E. F. Levy und D. Seymour, *Org. Syntheses* **28**, 70 (1948).

¹⁶⁾ G. Heller, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **39**, 2339 (1906); B. Eistert, G. Borggreffe und H. Selzer, *Liebigs Ann. Chem.* **725**, 37 (1969), und zwar S. 41.

¹⁷⁾ C. F. Koelsch und C. D. LeClaire, *J. org. Chemistry* **6**, 516 (1941); B. Eistert, Robert Müller, H. Selzer und E.-A. Hackmann, *Chem. Ber.* **97**, 2469 (1964), und zwar S. 2475.

¹⁸⁾ R. Kuhn und H. Trischmann, *Chem. Ber.* **94**, 2258 (1961).

1.1-Dibrom-2-hydroxy-2-[4.5-bis-methoxycarbonyl-pyrazolyl-(3)]-indanon-(3) (**14c**): Wie vorstehend durch Zugabe von 0.4 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* zur Lösung von **10c**. Ausb. ca. 17% farblose Nadelchen vom Zers.-P. 170° (aus Essigsäure/Petroläther).

$C_{16}H_{12}Br_2N_2O_6$ (488.1) Ber. C 39.4 H 2.48 N 5.74 Gef. C 39.3 H 2.38 N 5.79

2-Hydroxy-1.1-dimethoxy-2-[4.5-bis-methoxycarbonyl-pyrazolyl-(3)]-indanon-(3) (**14d**): Wie vorstehend durch Zugabe von 1.2 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* zur Lösung von **10d**. Ausb. ca. 80% farblose Nadelchen vom Zers.-P. 188° (aus Äthanol/Petroläther).

$C_{18}H_{18}N_2O_8$ (390.4) Ber. C 55.3 H 4.65 N 7.2 Gef. C 55.1 H 4.68 N 7.0

Abfangen der Diazoaldole aus ihren Lösungen mit Tetrahalogen-o-benzochinonen

3-Hydroxy-2-oxo-1-methyl-3-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indolin (**8b**, X = Br): Zu der **2b** enthaltenden, vom Diazomethan weitgehend befreiten Lösung ließ man eine 5proz. ätherische Lösung von *Tetrabrom-o-benzochinon* tropfen, bis die Chinon-Farbe einige Min. bestehen blieb und die N₂-Entwicklung aufgehört hatte. Man dampfte im Rotationsverdampfer ein und vertrieb den öligen Rückstand mit Diisopropyläther, wobei er erstarrte. Ausb. ca. 50% farblose Nadelchen vom Zers.-P. 273° (aus Essigsäure).

$C_{16}H_9Br_4NO_4$ (598.9) Ber. C 32.1 H 1.51 N 2.34 Gef. C 31.8 H 1.49 N 2.13

3-Hydroxy-2-oxo-1-acetyl-3-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indolin (**8c**, X = Br): Wie vorstehend aus der Lösung von **2c** und *Tetrabrom-o-benzochinon*. Ausb. ca. 40% farblose Nadeln vom Zers.-P. 266° (aus Essigsäure).

$C_{17}H_9Br_4NO_5$ (626.9) Ber. C 32.6 H 1.45 N 2.24 Gef. C 32.6 H 1.48 N 2.13

3-Hydroxy-1-acetoxy-2-oxo-3-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indolin (**8d**, X = Br): Wie oben aus der Lösung von **2d** mit *Tetrabrom-o-benzochinon*. Ausb. ca. 60% farblose Kristalle vom Zers.-P. 223° (aus Essigsäure).

$C_{17}H_9Br_4NO_6$ (642.9) Ber. C 31.8 H 1.41 N 2.18 Gef. C 31.8 H 1.47 N 2.21

2-Hydroxy-2-[4.5.6.7-tetrachlor-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(1) (**15a**, X = Cl): Wie oben aus der **10a** enthaltenden Lösung durch Zutropfen von *Tetrachlor-o-benzochinon* in Äther. Ausb. ca. 69% farblose Nadeln vom Schmp. 179–180° (aus Äthanol).

$C_{16}H_8Cl_4O_4$ (406.1) Ber. C 47.3 H 1.99 Gef. C 47.0 H 2.09

2-Hydroxy-2-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(1) (**15a**, X = Br): Wie oben aus der Lösung von **10a** durch Zutropfen der 5proz. ätherischen Lösung von *Tetrabrom-o-benzochinon*. Die Entfärbung erfolgt langsamer als bei Verwendung des Tetrachlorchinons. Ausb. ca. 40% farblose Nadelchen vom Schmp. 183° (aus Chloroform/Diisopropyläther).

$C_{16}H_8Br_4O_4$ (583.8) Ber. C 32.9 H 1.38 Gef. C 33.0 H 1.59

2-Hydroxy-1.1-dimethyl-2-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(3) (**15b**, X = Br): Wie oben aus der Lösung von **10b** mit *Tetrabrom-o-benzochinon*. Ausb. ca. 20% farblose Kristalle vom Schmp. 242–244° (aus Chloroform/Äthanol).

$C_{18}H_{12}Br_4O_4$ (612.0) Ber. C 35.3 H 1.98 Gef. C 35.2 H 1.92

1.1-Dibrom-2-hydroxy-2-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(3) (**15c**, X = Br): Wie oben aus der Lösung von **10c** mit *Tetrabrom-o-benzochinon*. Ausb. ca. 85% derbe farblose Kristallwürfel vom Zers.-P. 210° (aus Essigsäure).

$C_{16}H_6Br_6O_4$ (741.7) Ber. C 26.0 H 0.82 Gef. C 25.7 H 0.76

2-Hydroxy-1,1-dimethoxy-2-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(3) (**15d**, X = Br): Wie oben aus der Lösung von **10d** mit *Tetrabrom-o-benzochinon*. Ausb. ca. 25% farblose Nadeln vom Schmp. 212–214° (aus viel Äthanol).

$C_{18}H_{12}Br_4O_6$ (644.0) Ber. C 33.5 H 1.88 Gef. C 33.3 H 1.77

O-Acetylderivate einiger Tetrahalogen-benzodioxole 15

2-Acetoxy-2-[4.5.6.7-tetrachlor-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(1): Zur Suspension von 0.5 g **15a** (X = Cl) in 3 ccm *Acetanhydrid* gab man 3 Tropfen 70proz. *Perchlorsäure*. Die braune Lösung schied farblose Würfel ab, Ausb. 0.50 g (91%), Schmp. 200° (aus Äthanol).

$C_{18}H_{10}Cl_4O_5$ (448.1) Ber. C 48.4 H 2.25 Gef. C 48.1 H 2.19

2-Acetoxy-2-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(1): Aus **15a** (X = Br) wie vorstehend. Ausb. fast quantitativ. Farblose Kristalle vom Schmp. 185° (aus Äthanol/Chloroform).

$C_{18}H_{10}Br_4O_5$ (625.9) Ber. C 34.5 H 1.61 Gef. C 34.5 H 1.53

2-Acetoxy-1,1-dimethyl-2-[4.5.6.7-tetrabrom-1.3-benzodioxolyl-(2)]-indanon-(3): Aus **15b** (X = Br) wie oben. Ausb. fast quantitativ. Farblose Nadelchen vom Schmp. 213° (aus Äthanol).

$C_{20}H_{14}Br_4O_5$ (654.0) Ber. C 36.8 H 2.16 Gef. C 36.5 H 2.03

Ringerweiterungsprodukte von Diazoaldolen der Indanreihe

1,1-Dibrom-2,4-dioxo-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (**11c**, Enolform)¹⁹⁾: Die aus 3.0 g **9c**, 20 ccm absol. Tetrahydrofuran und 50 ccm ätherischer *Diazomethan*-Lösung bei -10° bereitete Lösung wurde nach 3 Stdn. vom überschüssigen *Diazomethan* unter Eiskühlung im Rotationsverdampfer befreit. Dann gab man zur goldgelben Lösung 5 ccm *Methanol*, worauf lebhaftes N_2 -Entwicklung eintrat, die nach ca. 5 Min. beendet war. Nun wurde im Rotationsverdampfer eingedampft und das hinterbleibende rotbraune Öl, in 50 ccm Äther gelöst, 2 mal mit je 50 ccm 10proz. Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, wobei **11c** als Enolat in die wäßrige Schicht ging. Man säuerte letztere mit verd. Salzsäure an und erhielt 0.56 g (18%) farblose Kristalle vom Schmp. 132° (aus Petroläther). Mit methanolischer $FeCl_3$ -Lösung keine Farbreaktion.

IR (KBr): 3360 (OH), 1732 (CO), 1615/cm ($C=C$).

$C_{10}H_6Br_2O$ (318.1) Ber. C 37.7 H 1.88 Gef. C 37.2 H 1.80

4,4-Dimethoxy-1,3-dioxo-2-methyl-1.2.3.4-tetrahydro-naphthalin (**17**, bzw. Enolform): Zur Lösung von 6.1 g **9d** in 50 ccm Tetrahydrofuran gab man unter Eiskühlung die aus 6 g *Nitrosoäthylharnstoff* und 100 ccm Äther bereitete *Diazoäthan*-Lösung. Als bald begann (ohne *Methanol*-Zusatz) N_2 -Entwicklung, die nach ca. 30 Min. beendet war. Beim Eindampfen im Rotationsverdampfer hinterblieb ein Öl, das allmählich größtenteils erstarrte. Es wurde mit *Diisopropyläther* auf die Nutsche gebracht. Ausb. ca. 1.3 g farblose Nadeln vom Zers.-P. 140–144° (aus *Diisopropyläther*), die keine $FeCl_3$ -Reaktion gaben. Nach weiteren Produkten wurde nicht gesucht.

$C_{13}H_{14}O_4$ (234.3) Ber. C 66.7 H 6.02 Gef. C 66.7 H 6.01

3-Hydroxy-2-methyl-naphthochinon-(1,4) (**18**): Man trug **17** in ca. 5proz. ätherische *HCl*-Lösung ein, ließ die gelbe Lösung 2 Stdn. bei Raumtemp. stehen und dampfte dann i. vak. ein. Es hinterblieben in fast quantitativer Ausb. gelbe Nadeln vom Schmp. 172° (aus Cyclohexan) (Lit.¹²⁾: Schmp. 173–174°).

¹⁹⁾ Versuch von Herrn Dr. P. Donath.