

Mikrobiologische Umwandlungen nichtsteroider Strukturen, IV<sup>1)</sup>

## Mikrobiologische Spaltung eines Nitrofuran-Derivates

Heinz Wiegless, Georg-Alexander Hoyer und Klaus Kieslich\*)

Forschungslaboratorien der Schering AG, Berlin/Bergkamen

Eingegangen am 8. Dezember 1972

5-Methoxy-2-(5-nitrofurfurylidene)-1-indanon (**1**) wird von mehreren Mikroorganismen reduktiv zu 2-(4-Cyano-2-oxobutyl)-5-methoxy-1-indanon (**2**) geöffnet. Teilweise erfolgt zusätzlich eine Spaltung der phenolischen Methyläthergruppe zu 2-(4-Cyano-2-oxobutyl)-5-hydroxy-1-indanon (**3**).

### Microbiological Transformations of Nonsteroidal Structures, IV<sup>1)</sup>

#### Microbiological Cleavage of a Nitrofurane Derivative

5-Methoxy-2-(5-nitrofurfurylidene)-1-indanone (**1**) is opened by several microorganisms reductively to yield 2-(4-cyano-2-oxobutyl)-5-methoxy-1-indanone (**2**). In part an additional cleavage of the phenolic methoxy group occurs with formation of 2-(4-cyano-2-oxobutyl)-5-hydroxy-1-indanone (**3**).

Die Entwicklung neuer antibakteriell wirksamer Nitrofuranderivate<sup>2)</sup> ließ eine Überprüfung des enzymatischen Abbauweges notwendig erscheinen, der bei den schon länger bekannten Semicarbazon-Derivaten des 5-Nitro-2-furaldehyds bereits beschrieben wurde. Nach Untersuchungen von Paul und Mitarbb.<sup>3)</sup> metabolisieren verschiedene Organgewebe diese Verbindungen einerseits über die hydrolytische Spaltung der  $-\text{CH}=\text{N}$ -Bindung und andererseits über eine Reduktion der Nitrogruppe. Cramer<sup>4)</sup> sowie Beckett und Robinson<sup>5-8)</sup> fanden auch mit Bakterien und Asnis<sup>9,10)</sup> mit daraus hergestellten zellfreien Enzymen als primären Abbauschritt eine Umwandlung zu einer 5-Amino-2-furaldehyd-Struktur, welche durch Verschiebung des UV-Maximums von 375 zu 333–335 nm belegt wurde. Als Beweis

\*) Anschrift: Schering AG, Werk Charlottenburg, Mikrobiologische Chemie, D-1000 Berlin 10, Tegeler Weg 28–33.

<sup>1)</sup> III. Mittell.: G. Stewert, K. Kieslich, G.-A. Hoyer und D. Rosenberg, Chem. Ber. 106, 1290 (1973), vorstehend.

<sup>2)</sup> G. Erhart und H. Ruschig, Arzneimittel, Entwicklung, Wirkung, Darstellung, Bd. IV/1, S. 216, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972.

<sup>3)</sup> H. E. Paul, V. R. Ells, F. Kopko und R. C. Bender, J. Med. Pharm. Chem. 2, 563 (1960).

<sup>4)</sup> D. L. Cramer, J. Bacter. 54, 119 (1947).

<sup>5)</sup> A. H. Beckett und A. E. Robinson, J. Pharm. [London] 8, 1072 (1956).

<sup>6)</sup> A. H. Beckett und A. E. Robinson, Chem. Ind. (London) 1957, 523.

<sup>7)</sup> A. H. Beckett und A. E. Robinson, J. Med. Pharm. Chem. 1, 135 (1959).

<sup>8)</sup> A. H. Beckett und A. E. Robinson, J. Med. Pharm. Chem. 1, 155 (1959).

<sup>9)</sup> R. E. Asnis, Bacteriol. Proc. 1952, 146 (1952).

<sup>10)</sup> R. E. Asnis, Arch. Biochem. 66, 208 (1957).

diente letztlich ein Vergleich eines von Austin<sup>11)</sup> durch chemische Reduktion von 5-Nitro-2-furaldehyd-semicarbazon erhaltenen instabilen 5-Amino-2-furaldehyd-semicarbazons — isoliert als isomeres Glyoxylpropionitril-semicarbazon — mit den Lösungen des nicht isolierten mikrobiellen Umwandlungsproduktes<sup>6)</sup>. Ein akkumuliertes Zwischenprodukt wurde jedoch bisher in Substanz nicht gefaßt.

Als Beispiel eines neueren Strukturtyps wurde 5-Methoxy-2-(5-nitrofurfuryliden)-1-indanon (1)<sup>12,13)</sup> ausgewählt und in Schüttelkolbenfermentationen unter aeroben Bedingungen 21 unterschiedlichen Mikroorganismen angeboten. Dabei zeigte sich, daß trotz geringer Substratkonzentrationen von 200 mg/Liter Kulturbrühe sehr lange Fermentationszeiten für einen Angriff notwendig sind und die Verbindung somit gegen oxydative enzymatische Einflüsse relativ stabil ist.

Dünnschichtchromatographische Analyse von Methylisobutylketon-Extrakten der Kulturbrühen ließ neben unangegriffenem Ausgangsmaterial ein oder zwei polarere Umwandlungsprodukte erkennen. Während die weniger polare Substanz mit fast allen Stämmen gebildet wird, entsteht die polarere Verbindung meist nur in Spuren und tritt nur bei Inkubation mit 5 Pilzarten in stärkerem Maße auf (s. Tabelle).

Tabelle. Ergebnisse der Vorversuche

| Mikroorganismus   | Schering-Sammlung Nr. | Ausgangsprod. (1) DC-R <sub>F</sub> 0.78 | Metabolit 2 DC-R <sub>F</sub> 0.70 | Metabolit 3 DC-R <sub>F</sub> 0.45 |
|---|-----------------------|--|------------------------------------|------------------------------------|
| <i>Ascochyta clematidina</i> CBS                              | 704                   | 15%                                      | 15%                                | 20%                                |
| <i>Aspergillus niger</i> ATCC 9142                            | 715                   | 2%                                       | 5%                                 | 20%                                |
| <i>Curvularia lunata</i> —                                    | 755                   | 5%                                       | 20%                                | Spur                               |
| <i>Cylindrocarpon radicola</i> ATCC 11011                     | 766                   | 5%                                       | —                                  | Spur                               |
| <i>Dothichizia ferruginosa</i> ATCC 11918                     | 773                   | 3%                                       | 30%                                | 40%                                |
| <i>Penicillium stolaniferum</i> CBS                           | 825                   | 90%                                      | 2%                                 | —                                  |
| <i>Septomyxa affinis</i> ATCC 6737                            | 832                   | 5%                                       | 2%                                 | 40%                                |
| <i>Stachylidium theobromae</i> ATCC 12474                     | 841                   | 2%                                       | 20%                                | Spur                               |
| <i>Aspergillus fumigatus</i> CBS 11046<br>mut. <i>helvola</i> | 856                   | 5%                                       | 30%                                | Spur                               |
| <i>Curvularia lunata</i> —                                    | 864                   | 2%                                       | 30%                                | 5%                                 |
| <i>Helminthosporium spec.</i> —                               | 896                   | 3%                                       | 10%                                | Spur                               |
| <i>Cylindrocephalum aureum</i> CBS 21 654                     | 948                   | 40%                                      | 20%                                | —                                  |
| <i>Sporotrichum sulfurescens</i> ATCC 7159                    | 951                   | 40%                                      | 15%                                | —                                  |
| <i>Syncephalastrum racemosum</i> ATCC 12266                   | 955                   | 3%                                       | 20%                                | 40%                                |
| <i>Aspergillus flavipes</i> ATCC 11013                        | 996                   | 3%                                       | 5%                                 | —                                  |
| <i>Penicillium janthinellum</i> ATCC 10455                    | 1710                  | 3%                                       | 20%                                | —                                  |
| <i>Penicillium adametzii</i> ATCC 10407                       | 1712                  | —  | 40%                                | 2%                                 |
| <i>Micrococcus cerificans</i> ATCC 14987                      | 145                   | 90% <sup>a)</sup>                        | 5%                                 | —                                  |
| <i>Pseudomonas desmolytica</i> ATCC 15005                     | 146                   | 90% <sup>a)</sup>                        | —                                  | —                                  |
| <i>Streptomyces surinam</i> —                                 | 317                   | 60% <sup>a)</sup>                        | 20%                                | Spur                               |
| <i>Streptomyces achromogenus</i> ATCC 12767                   | 362                   | Spur <sup>a)</sup>                       | Spur                               | —                                  |

<sup>a)</sup> 100 h Inkubationszeit, übrige Proben 60 h Inkubationszeit.

11) F. L. Austin, Chem. Ind. (London) **1957**, 523.

12) R. Albrecht und E. Schröder, Liebigs Ann. Chem. **736**, 110 (1970).

13) Schering AG, D.O.S. 1643 532 (1. 7. 1971).

Aus dem Ergebnis von zusätzlichen Intervallproben konnte wegen der Zunahme der polareren Verbindung auf Kosten der unpolaren geschlossen werden, daß die Substanz **2**, DC- $R_F$  0.70, häufig ein Zwischenprodukt bei der Bildung der Verbindung **3**, DC- $R_F$  0.45, darstellt.

Durch 112stündige Inkubation des Substrates **1** im 15-*l*-Maßstab mit dem Pilz *Penicillium adametzii* (ATCC 10407) konnte jedoch Verbindung **2** präparativ dargestellt werden. Obwohl bei Fermentationsabbruch neben 50% unangegriffenem Ausgangsmaterial 30% des Umwandlungsproduktes **2** analysiert wurden, betrug die Ausbeute der isolierten Verbindung nur 1.8%.

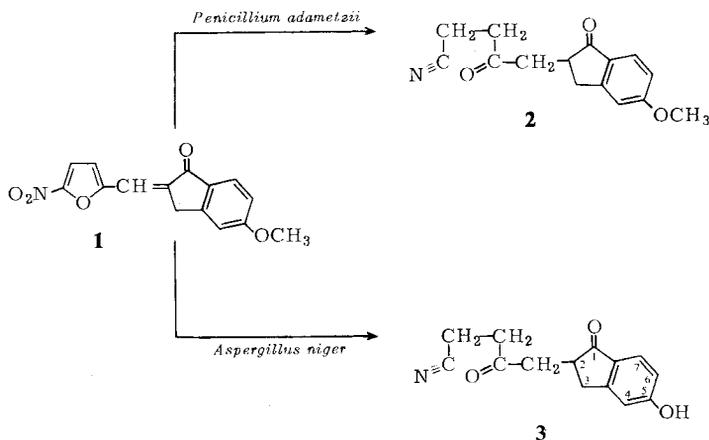
Die spektroskopischen Daten von **2** sind im exp. Teil enthalten. Im NMR-Spektrum sind neben 3 aromatischen Protonen und einer aromatischen Methoxygruppe, die nach Lage und Aufspaltungsmuster auf ein 4-Methoxy-2-alkylbenzoyl-System hindeuten, keine weiteren aromatischen, heterocyclischen oder olefinischen Protonen vorhanden. Das 9-Protonenmultipllett zwischen  $\delta$  2.50 und 3.40 zeigt Methin- und Methylengruppen neben C-Atomen mit Doppel- und/oder Dreifachbindungen an. Einen wichtigen Hinweis liefert das IR-Spektrum. Neben den für das 4-Methoxy-2-alkylbenzoyl-System charakteristischen Banden ist eine Nitrilbande bei  $2240\text{ cm}^{-1}$  vorhanden. Am aussagekräftigsten ist das Massenspektrum. Durch die Peaks bei *m/e* 217, 203, 175, 161, 160, 82 und 54 läßt sich der sukzessive Abbruch einer linearen Seitenkette erkennen, die die Struktur  $\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  haben muß. Durch Kombination dieser Befunde mit dem Molekülpeak bei *m/e* 257 und der Tatsache, daß die Ausgangsverbindung **1** ein 5-Methoxyindanon-System enthält, kann für **2** die Konstitution 2-(4-Cyan-2-oxobutyl)-5-methoxy-1-indanon vorgeschlagen werden. Eine Bestätigung dieser Struktur wird durch die spektroskopischen Daten des von uns vermessenen 5-Methoxy-1-indanons erbracht. Das IR- und UV-Spektrum dieser Verbindung ähneln sehr stark denen von **2**. Daraus folgt, daß in **2** ein 2-Alkyl-5-methoxyindanon-System vorkommen muß.

Mit dem Pilzstamm *Aspergillus niger* (ATCC 9142) wurden nach 132stündiger Fermentationszeit neben 10% Ausgangssubstrat **1** nur 2% **2** und 15% des polareren Produktes **3** analysiert, das schließlich durch säulenchromatographische Trennung mit 2.5% Ausbeute isoliert werden konnte.

Die Spektren von **3** (s. exp. Teil) zeigen eine große Ähnlichkeit mit denen von **2**. Im NMR-Spektrum fehlt das Signal für die aromatische Methoxygruppe, und die Signale der aromatischen Protonen 4-, 6- und 7-H sind um 0.18, 0.17 und 0.06 ppm zu tieferem Feld verschoben. Das 9-Protonenmultipllett ist jedoch wie bei **2** im gleichen ppm-Bereich vorhanden. Es ist deshalb naheliegend, daß die Verbindungen **2** und **3** die gleiche Konstitution besitzen mit der Ausnahme, daß bei **3** die Methoxygruppe durch eine Hydroxygruppe ersetzt ist. Das erklärt auch die paramagnetischen Verschiebungen der 3 aromatischen Protonen, die durch spezifische Komplexe zwischen Pyridinmolekülen und der polaren Hydroxylgruppe verursacht werden<sup>14</sup>). Im Einklang mit diesem Strukturvorschlag sind das Erscheinen einer HO-Bande im IR, das gegenüber **2** nur leicht bathochrom verschobene UV-Spektrum und ein Massen-

<sup>14</sup> P. V. Demarco, E. Farkas, D. Dodrell, B. L. Mylari und E. Wenkert, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5480 (1968).

spektrum, das die für **2** charakteristischen Bruchstücke und Zerfälle aufweist, wobei einige um 14 Masseneinheiten zu kleineren Massen verschoben sind. Auch in diesem Fall liegt eine große Ähnlichkeit der spektroskopischen Daten von **3** mit denen von 5-Hydroxy-1-indanon vor. Nach diesen Ergebnissen wurde der Verbindung **3** die Struktur des 2-(4-Cyan-2-oxobutyl)-5-hydroxy-1-indanons zugeordnet.



Da für diese Untersuchung überwiegend Pilzstämmen ausgewählt wurden, die nach Literaturangaben<sup>15,16</sup> unterschiedliche hydroxylierende oder oxidierende Eigenschaften besitzen, überraschte die Einheitlichkeit des Reaktionsverlaufes in Form einer Reduktion.

Nach eigenen Erfahrungen bei Steroidhydroxylierungen mit Pilzen wird jedoch mitunter die Oxygenierung durch reduktive Reaktionen, beispielsweise Ketoreduktionen, bei langen Fermentationszeiten überlagert.

Grundsätzlich werden somit Nitrofurane vom Typ Nitrofuryl-CH=CR wie die analogen älteren Verbindungen des Typs Nitrofuryl-CH=N-NH- über einen sehr ähnlichen Weg abgebaut, dessen Unterschied nur in einer zusätzlichen Hydrierung einer aktivierten -CH=CR-Doppelbindung liegt.

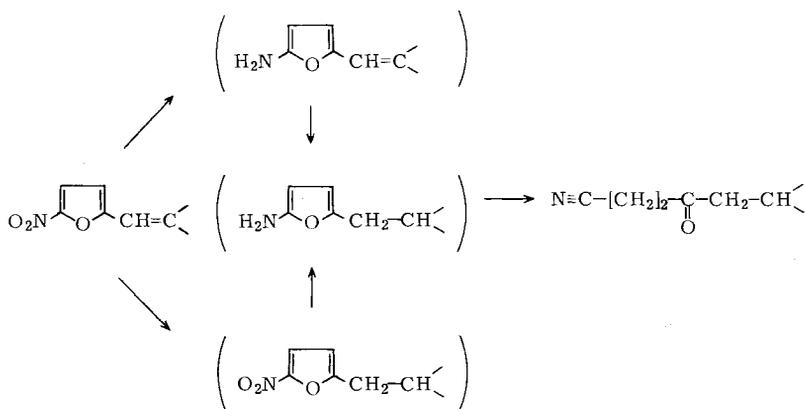
Durch Isolierung des akkumulierten Intermediärproduktes mit 4-Cyan-2-oxobutyl-Struktur wurde der von *Beckett* und *Robinson*<sup>6-8</sup>) aufgezeigte Weg weiter bestätigt und die vermutete allgemeine Gültigkeit des Abbauweges belegt.

Parallel zu diesem Metabolismus läuft offensichtlich bei der vorliegenden Verbindung auch ein Abbau über die Spaltung des Phenoläthers und ein weiterer Angriff auf die relativ oxidationsempfindliche Phenolgruppe ab.

Die geringe Ausbeute der isolierten Umwandlungsprodukte schließt weitere Abbauewege nicht völlig aus, wird aber teilweise durch gewisse Instabilität der intermediären Aminofuryl- und akkumulierten 4-Cyan-2-oxobutyl-Strukturen<sup>6</sup>) erklärt.

<sup>15</sup>) G. S. Fonken und R. A. Johnson, *Chemical Oxidations with Microorganisms*, Marcel Dekker Inc., New York 1972.

<sup>16</sup>) K. Kieslich, *Microbial Transformations of Chemical Compounds*, Marcel Dekker Inc., New York, im Druck.



Herrn Dr. R. Albrecht danken wir für die Überlassung des Ausgangssubstrates, Frau M. Scharping für präparative Mitarbeit und den Herren Dr. G. Cleve und Dr. A. Seeger für Mithilfe bei der Interpretation der Spektren.

## Experimenteller Teil

Die verwendeten Geräte und Methoden sind – wenn nicht anders beschrieben – in der vorstehenden Mitteilung<sup>1)</sup> genannt. Die NMR-Spektren wurden mit Tetramethylsilan als innerem Standard im Varian HA 100, die Massenspektren im Varian MAT CH4 bei 70 eV, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Modell 621 und die UV-Spektren mit dem Beckman DK-1A aufgenommen. Von den MS-Daten werden nur die charakteristischen und intensiven Ionen (Molekül- und Bruchstück-Ionen) mit einer Erklärung ihrer Entstehung wiedergegeben. Der Basispeak ist jeweils kursiv gedruckt.

*Vorversuche:* Die Prüfung der 21 Stämme unterschiedlicher Mikroorganismen erfolgte unter den in der vorhergehenden Arbeit<sup>1)</sup> unter a) genannten Bedingungen. Dabei wurde als Substrat für 20 ml Kulturbrühe eine Lösung von 4 mg 5-Methoxy-2-(5-nitrofurfurylidene)-1-indanon (**1**) in 0.2 ml Dimethylformamid eingesetzt. Jeweils ein Schüttelkolben (100 ml) wurde nach 40, 60, 80 und 100 h mit je 4 ml Methylisobutylketon extrahiert.

Die Extrakte zeigten bei dünnschichtchromatographischer Analytik im System Chloroform/Methanol/Eisessig (90:9:1) (2mal entwickelt) und Anfärbung mit konz. Schwefelsäure/Äthanol (1:9), 5 min Trocknen bei 130° C, folgende fluoreszierende Zonen:

|            |                            |
|------------|----------------------------|
| $R_F$ 0.78 | gelbe Färbung ( <b>1</b> ) |
| $R_F$ 0.70 | blaue Färbung ( <b>2</b> ) |
| $R_F$ 0.45 | blaue Färbung ( <b>3</b> ) |

Als Nährlösung wurde für Pilze Medium 99, für Streptomyceten Medium 20 und für Bakterien Medium 100 verwendet<sup>1)</sup>.

*2-(4-Cyan-2-oxobutyl)-5-methoxy-1-indanon (2):* Unter den in der vorangehenden Mitteilung<sup>1)</sup> unter c) beschriebenen Bedingungen wurde eine Lösung von 3.0 g **1** in 150 ml Dimethylformamid zu einer 12 h alten Kultur von *Penicillium adametzii* (ATCC 10407) gegeben und 120 h fermentiert. Die Schlußprobe enthielt noch 50% Ausgangsprodukt und zeigte ca. 30% gebildetes Umwandlungsprodukt **2**. Aus dem Methylisobutylketon-Extrakt erhielt man 1.8 g Rohprodukt. Durch Umkristallisieren aus Äthanol wurde die Hauptmenge des Ausgangsmaterials entfernt. Der Mutterlaugenrückstand wurde über zwei präparative

Dünnschichtchromatographieplatten  $20 \times 40$  cm (Merck PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F 254) mit dem Laufmittel Chloroform/Methanol (95:5) (2mal aufsteigend entwickelt) gereinigt. Die im UV-Licht erkennbare Zone des Umwandlungsproduktes wurde mit Methanol extrahiert. Der Rückstand des filtrierten und eingedampften Extraktes (89 mg) wurde aus Essigester/Diisopropyläther unter Kohlezusatz umkristallisiert. Reinprodukt: 49 mg (1.8%) **2**, Schmp.  $134-135^\circ\text{C}$ . — NMR (Pentadeuteriopyridin):  $\delta$  2.50—3.40 ppm (m, 9H,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{-CHCH}_2$ ), 3.72 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ), 6.86 (m,  $W_{1/2} = 3$  Hz, 1H, 4-H), 6.91 (dd,  $J = 8.0$  und  $2.0$  Hz, 1H, 6-H), 7.75 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 7-H). — IR (KBr): 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1705 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1695 ( $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ ), 1600/1490 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1305, 1280/1260 ( $=\text{C}-\text{O}$ ), 1090, 1035 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ),  $840\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). 5-Methoxy-1-indanon zum Vergleich: 1695 ( $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ ), 1600/1490 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1305, 1275/1260 ( $=\text{C}-\text{O}$ ), 1090, 1035 ( $\text{O}-\text{CH}_3$ ),  $840\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  222 ( $\epsilon$  14500), 267 (15500), 287 (11800), 294 nm (11700). 5-Methoxy-1-indanon:  $\lambda_{\text{max}}$  222 ( $\epsilon$  15500), 266 (15400), 287 (11400), 294 nm (11200). — MS:  $m/e$  257 ( $\text{M}^+$ ), 239 ( $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ), 217 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CN}$ ), 203 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 175 ( $\text{M}^+ - \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 161 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 160 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 147 ( $175 - \text{CO}$ ), 132 (Indanon-Kation), 131 (Indanonyl-Kation), 115 (Indenyl-Kation), 103 ( $\text{A}^{17}$ ), 91 (Tropylium-Kation), 87.5 ( $175/2$ ), 82 ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ), 77 (Phenyl-Kation), 65, 54 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 51, 39.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (257.3) Ber. C 70.02 H 5.87 N 5.45 O 18.66  
Gef. C 69.79 H 6.40 N 5.25 O 17.65

2-(4-Cyan-2-oxobutyl)-5-hydroxy-1-indanon (**3**): Unter den gleichen Bedingungen wurde eine Lösung von 6.0 g **1** in 200 ml Dimethylformamid zu 30 l (50-l-Fermenter) einer 12 h alten Kultur von *Aspergillus niger* gegeben und 112 h fermentiert. Die Schlußprobe zeigte noch ca. 10% Ausgangsmaterial **1** ( $\text{DC-R}_F$  0.78) und die Zonen der Umwandlungsprodukte **2**,  $\text{DC-R}_F$  0.70, ca. 2%, und **3**,  $\text{DC-R}_F$  0.45, ca. 15%. Der verdampfte Methylisobutylketon-Extrakt ergab einen braunen öligen Rückstand, der durch Waschen mit Hexan vom Antischaummittel Siliconöl befreit und durch eine Silicagelsäule mit linearer Gradientenelution Hexan-Aceton chromatographiert wurde. Die Fraktionen 68—79 gaben 300 mg Rohprodukt. Nach Umkristallisieren aus Aceton/Diisopropyläther 130 mg (2.5%) Reinprodukt **3**, Schmp. 181 bis  $183^\circ\text{C}$ . — NMR (Pentadeuteriopyridin):  $\delta$  2.50—3.40 ppm (m, 9H,  $\text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{-CHCH}_2$ ), 7.04 (m,  $W_{1/2} = 3$  Hz, 1H, 4-H), 7.08 (dd,  $J = 8.0$  und  $2.0$  Hz, 1H, 6-H), 7.81 (d,  $J = 8$  Hz, 1H, 7-H). — IR (KBr): 3400—2500 (OH), 2240 ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ), 1715 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1665 ( $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ ), 1610/1575/1510 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1300, 1260/1240 ( $=\text{C}-\text{O}$ ), 1095,  $840\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). 5-Hydroxy-1-indanon: 3400—2500 (OH), 1665 ( $\text{Ar}-\text{C}=\text{O}$ ), 1615/1580/1510 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1305, 1260/1250 ( $=\text{C}-\text{O}$ ), 1105,  $820\text{cm}^{-1}$  (aromat. CH). — UV (Methanol):  $\lambda_{\text{max}}$  225 ( $\epsilon$  13100), 270 (13300), 292 sh (11600), 296 nm (11800). 5-Hydroxy-1-indanon:  $\lambda_{\text{max}}$  224 ( $\epsilon$  14200), 268 (13500), 290 (11300), 295 nm (11200). — MS:  $m/e$  243 ( $\text{M}^+$ ), 215 ( $\text{M}^+ - \text{CO}$ ), 203 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CN}$ ), 189 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 175 ( $\text{M}^+ - \text{CO}-\text{CH}_2\text{CN}$ ), 161 ( $\text{M}^+ - \text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 147 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 146 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 133 ( $161 - \text{CO}$ ), 132 (Indanon-Kation), 131 (Indanonyl-Kation), 115 (Indenyl-Kation), 105 (Benzoyl-Kation), 103 ( $\text{A}^{17}$ ), 91 (Tropylium-Kation), 82 ( $\text{NCCH}_2\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{O}^+$ ), 80.5 ( $161/2$ ), 77 (Phenyl-Kation), 65, 54 ( $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ ), 51, 39.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_3$  (243.3) Ber. C 69.12 H 5.38 N 5.77 O 19.73  
Gef. C 68.86 H 5.82 N 5.59 O 19.41

