

Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Cluj (Klausenburg)  
Rumänien

## Über einige neue 2,2-disubstituierte Indandione<sup>1)</sup>

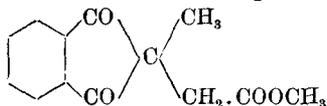
Von Gh. N. Gheorghiu

(Eingegangen am 29. Juni 1936)

Zur Darstellung der im folgenden beschriebenen 2,2-disubstituierten Indandione wurden entsprechende Brom- und Jodderivate in äquimolekularen Verhältnissen auf das Kalisalz des 2-Methyl- und Phenylindandions einwirken gelassen. Die Kondensation wurde in alkoholischem Medium am Rückflußkühler auf dem Wasserbade vorgenommen; nur die Synthese 7 wurde im Bombenrohr durchgeführt. Es wurden auf diese Weise folgende neue Stoffe gewonnen:

1. 2-Methyl-indandion-2-essigsäuremethylester
2. 2-Methyl-indandion-2-essigsäureäthylester
3. 2-Methyl-2-benzyl-indandion
4. 2-Methyl-2-acetonyl-indandion
5. 2-Phenyl-2-acetonyl-indandion
6. 2-Phenyl-2-allyl-indandion
7. 2-Phenyl-indandion-2-propionsäureäthylester.

### 1. 2-Methyl-indandion-2-essigsäuremethylester,



Zu einer Suspension von 5 g Methylindandion in 20 ccm Alkohol werden in der Kälte 10 ccm alkoholisches Kali (1,75 g

<sup>1)</sup> Diese neuen Indandione habe ich im Verlauf meiner Untersuchungen über ihre Isomerisation dargestellt. Ein kurzer Bericht über diese Isomerisationen ist in *Compt. rend.* 193, 755 (1934) erschienen.

KOH) gegeben. Zu dem sich bildenden roten Kalisalz werden 4,75 g  $\text{BrCH}_2\text{COOCH}_3$  zugefügt; sodann kocht man unter zeitweisem Umschütteln auf dem Wasserbade am Rückfußkühler. Dabei scheidet sich  $\text{KBr}$  ab und die Lösung wird schließlich hellorangerfarben. Nach 3-stündigem Kochen destilliert man die Hauptmenge des Alkohols ab (etwa 20 ccm) und gießt den Rückstand in 300 ccm Wasser. Der neue Ester scheidet sich als eine schmutzige, teilweise krystallisierte Masse ab. Durch Entfärbung mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man die Verbindung in farblosen Täfelchen vom Schmelzpunkt  $163\text{--}164^\circ\text{C}$ ; Ausbeute an reinem Stoff gegen 25%.

0,1088 g Subst.: 0,2673 g  $\text{CO}_2$ , 0,0515 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_4$  (232,01) Ber. C 67,23 H 5,17 Gef. C 67,00 H 5,25

Die Substanz löst sich leicht in fast allen üblichen Lösungsmitteln wie: Methanol, Äthanol, Essigester, Äther und Benzol; sehr leicht in Chloroform, nicht in Wasser<sup>1)</sup>.

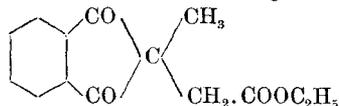
Durch saure Hydrolyse geht der Ester quantitativ in 2-Methyl-indandion-2-essigsäure über:

5 g Substanz werden im Bombenrohr mit 80 ccm  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (20% ig) und 30 ccm Eisessig 2 Stunden auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Beim Öffnen des Rohres findet man einen Teil der gebildeten Säure krystallisiert; durch Verdunstung der Lösung gewinnt man den Rest. Aus Wasser umkrystallisiert, ist die Säure chemisch rein und erscheint in farblosen Prismen vom Schmelzpunkt  $190^\circ$ .

0,1023 g Subst.: 0,2478 g  $\text{CO}_2$ , 0,0422 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0,1066 g Subst. verbrauchten 0,01935 g  $\text{NaOH}$ .

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_4$  (218,08) Ber. C 66,03 H 4,62 NaOH 18,34  
Gef. „ 66,06 „ 4,58 „ 18,15

## 2. 2-Methyl-indandion-2-essigsäureäthylester,



5 g Methylindandion in 20 ccm Alkohol,  
1,75 g  $\text{KOH}$  in 10 ccm Alkohol,  
5,4 g  $\text{BrCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$

<sup>1)</sup> Bezüglich ihrer Löslichkeit verhalten sich alle hier beschriebenen Indandione gleich.

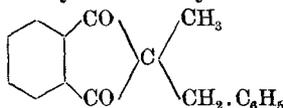
Darstellung wie beim Methylester. Quadratische farblose Täfelchen, die zuerst bei 159—161° C schmelzen, beim erneuten Erhitzen aber regelmäßig erst bei 161—162° C; Ausbeute 35—40 %.

0,1118 g Subst.: 0,2793 g CO<sub>2</sub>, 0,0591 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub> (246,11) Ber. C 68,26 H 5,73 Gef. C 68,13 H 5,87

Durch saure Hydrolyse, unter den gleichen Bedingungen wie oben, erhält man die gleiche 2-Methyl-indandionyl-2-essigsäure.

### 3. 2-Methyl-2-benzyl-indandion,



8 g Methylindandion in 20 ccm Alkohol

2,8 g KOH in 10 ccm Alkohol

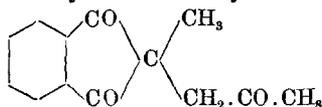
8,5 g BrCH<sub>2</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Man kocht 2 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. Farblose Täfelchen aus Alkohol. Schmp. 78—79° C; Ausbeute 50—60 %.

0,1179 g Subst.: 0,3520 g CO<sub>2</sub>, 0,0596 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (250,11) Ber. C 81,56 H 5,64 Gef. C 81,42 H 5,61

### 4. 2-Methyl-2-acetonyl-indandion,



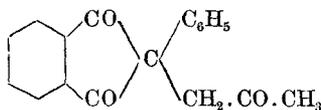
Man kocht 5 g Natriumsalz des Methylindandions in 30 ccm Alkohol mit 3,76 g BrCH<sub>2</sub>.CO.CH<sub>3</sub> 3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade und gießt dann in 500 ccm Wasser; dabei scheidet sich das rohe krystallisierte Indandion manchmal direkt ab; manchmal erhält man daneben ein Öl. Dieses krystallisiert mit der Zeit auch, besonders wenn man das Wasser abgießt und das Öl mit Äther behandelt.

Farblose, bis 2 cm lange Nadeln aus Alkohol, die sich der Länge nach zu abgeflachten Säulen zusammenlagern. Schmelzpunkt 136—137° C; Ausbeute 20—25 %.

5,26 mg Subst.: 13,90 mg CO<sub>2</sub>, 2,71 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (216,1) Ber. C 72,19 H 5,59 Gef. C 72,07 H 5,72

## 5. 2-Phenyl-2-acetonyl-indandion,

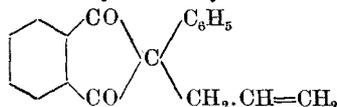


Man kocht 5 g Natriumsalz des Phenylindandions in 30 ccm Alkohol mit 3,22 g  $\text{BrCH}_2\text{CO.CH}_3$  3 Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade. 20 ccm Alkohol werden abdestilliert, aus dem Rückstand scheidet sich das rohe Indandion aus<sup>1)</sup>. Nach dem Filtrieren und Trocknen wird es mit Wasser zerrieben, um das gebildete KBr zu entfernen. Nach zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol erhält man quadratische und rechteckige Platten, die sich zu Hohlpyramiden aufeinander-schichten, was gut unter dem Mikroskop zu beobachten ist. Schmp. 152—153° C; Ausbeute bis zu 40%.

0,1034 g Subst.: 0,2955 g  $\text{CO}_2$ , 0,0481 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$  (278,11) Ber. C 77,66 H 5,07 Gef. C 77,94 H 5,16

## 6. 2-Phenyl-2-allyl-indandion,



5 g Phenylindandion in 20 ccm Alkohol

1,4 g KOH in 10 ccm Alkohol

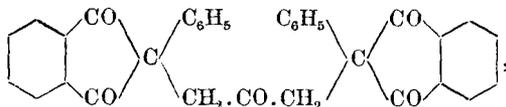
3 g  $\text{BrCH}_2\text{CH=CH}_2$ .

Arbeitsweise wie unter Nr. 5. Rhomboidale übereinander-geschichtete farblose Täfelchen aus Alkohol vom Schmp. 74,5 bis 76° C; Ausbeute 60—70%.

0,1056 g Subst.: 0,3179 g  $\text{CO}_2$ , 0,0519 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

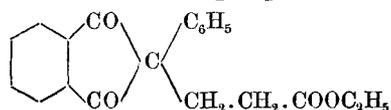
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2$  (262,11) Ber. C 82,39 H 5,38 Gef. C 82,10 H 5,46

<sup>1)</sup> Aus den alkoholischen Mutterlaugen gewinnt man eine in kleinen farblosen Prismen krystallisierende Substanz vom Schmp. 208—210° C. Möglicherweise handelt es sich um die Verbindung



die einer Verunreinigung des Bromacetons mit 1,3-Dibromacetone ihre Entstehung verdankt; sie wurde nicht weiter untersucht.

## 7. 2-Phenyl-indandion-2-propionsäureäthylester,



Zu einer Suspension von 5,55 g Phenylindandion in 20 ccm Alkohol gießt man für die Salzbildung 10 ccm alkoholisches Kali (1,4 g KOH). Die rote Lösung vermischt man mit 6 g  $\text{JCH}_2\text{.CH}_2\text{.COOC}_2\text{H}_5$  und erhitzt sie im Bombenrohr 7—8 Stdn. bei 125—130°. Nach dem Öffnen des Rohres destilliert man etwa 20 ccm Alkohol ab, läßt krystallisieren und filtriert unter Druck; nach dem Trocknen zerreibt man das gesamte Material mit halbnormaler Natronlauge, um das nicht umgesetzte Phenylindandion und das KJ zu entfernen; man filtriert und wäscht mit Wasser. Diese Behandlung, die nicht länger als 10 Min. währen soll, wird 2-mal wiederholt.

Das rohe Indandion reinigt man durch Lösen in Essigsäure und tropft die Lösung langsam in ein großes Volumen Wasser, wobei man stark schüttelt. Nach 10—20 Stunden erhält man farblose mikroskopische Plättchen vom Schmp. 72 bis 74° C; Ausbeute bis zu 35—40%.

0,1187 g Subst.: 0,3242 g  $\text{CO}_2$ , 0,0618 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_4$  (322,14) Ber. C 74,50 H 5,63 Gef. C 74,49 H 5,78