

MANFRED REGITZ und GERHARD HECK

Synthesen und einige Umsetzungen des 2-Diazo- und des 2-Hydroxy-indandions-(1.3)¹⁾

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

(Eingegangen am 11. Januar 1964)

Das bisher unbekannte 2-Diazo-indandion-(1.3) (I) ist leicht zugänglich durch Umsetzung von Indandion-(1.3) mit Kaliumäthylat und *p*-Tosylazid. Es entsteht auch aus Ninhydrin mit *p*-substituierten Benzolsulfonsäure-hydraziden neben anderen Produkten. Die Cu-katalysierte Verkochung von I mit Ameisen- und Essigsäure führt zu 2-Acyloxy-indandionen-(1.3) (X), aus denen durch Verseifung das Endiolat XIII und über dessen Bleikomplex das 2-Hydroxy-indandion XVb erhältlich ist. XV, dessen Struktur im festen und gelösten Zustand diskutiert wird, bildet auf Zusatz von Ninhydrin oder auch durch Autoxydation Hydrindantin (XVI).

Für Versuche zur Aufklärung der Konstitution des Hydrindantins, über die später berichtet werden soll, wurde das bisher unbekannte 2-Diazo-indandion-(1.3) (I) als Zwischenprodukt benötigt. Dieses war nach der für die Herstellung anderer α -Diazo- β -dicarbonylverbindungen bewährten Methode^{2a-d)} nicht erhältlich: Beim Diazotieren von 2-Amino-indandion-(1.3) wurde vielmehr eine N-freie Verbindung erhalten, deren Konstitution noch ungeklärt ist³⁾.

Wir fanden nun, daß I nach zwei Methoden bequem zugänglich ist: Die erste (M. REGITZ) besteht darin, daß man auf Indandion-(1.3) in Gegenwart von Kaliumäthylat Arylsulfonsäure-azid einwirken läßt; nach der zweiten Methode (G. HECK) setzt man Ninhydrin mit Arylsulfonsäure-hydraziden um. Beide Methoden können auch mit bestem Erfolg zur Herstellung vieler anderer α -Diazo- β -dicarbonylverbindungen benutzt werden⁴⁾.

Die erste Methode knüpft an die Beobachtung von W. v. E. DOERING und C. H. DE PUY⁵⁾ an, die durch Umsetzen von *p*-Tosylazid mit Cyclopentadien und Phenyllithium in absol. Äther erstmals das Diazo-cyclopentadien herstellten; auf dem gleichen Wege

¹⁾ 2. Mitteil. über die Reaktion aktiver Methylenverbindungen mit Aziden. 1. Mitteil. siehe M. REGITZ, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

²⁾ a) P. HAAS, J. chem. Soc. [London] **91**, 1433 [1907]; ebenda **89**, 191 [1906]; b) F. ARNDT, L. LOEWE, R. UN und E. AYÇA, Chem. Ber. **84**, 327 [1951]; c) B. EISTERT und F. GEISS ebenda **94**, 936 [1961]; d) B. EISTERT, D. GREIBER und I. CASPARI, Liebigs Ann. Chem. **659**, 64 [1962].

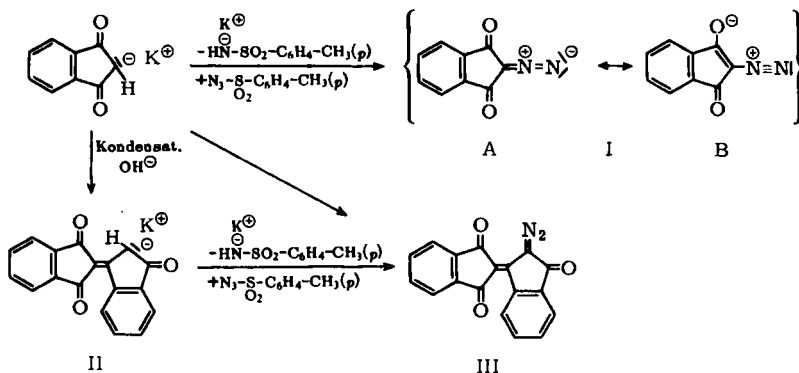
³⁾ Diplomarb. R. MÜLLER, Univ. Saarbrücken 1957.

⁴⁾ Über die Synthese von α -Diazo- β -dicarbonylverbindungen aus Benzolsulfonsäure-aziden und β -Diketonen siehe M. REGITZ, Liebigs Ann. Chem., im Druck; über die Reaktion *vic* Triketone mit Arylsulfonsäure-hydraziden wird später gesondert berichtet (G. HECK).

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 [1953] und Chem. Engng. News **31**, 1295 [1953].

wurden phenylierte Diazo-cyclopentadiene erhalten^{6,7)}. Zur direkten Einführung der Diazogruppe in die 2-Stellung des Indandions-(1.3) mittels *p*-Tosylazids genügt jedoch als Base Kaliumäthylat; bei Verwendung von Natrium- oder Lithiumäthylat nahm die Ausbeute an I in dieser Reihenfolge ab.

Einen etwas anderen Verlauf nimmt die Reaktion, wenn man die aus äthanol.-wäßr. Kalilauge und Indandion-(1.3) entstehende rote Lösung mit *p*-Tosylazid umsetzt: Es bildet sich das 2-Diazo-bindon (III), das auch aus dem Kaliumsalz des Bindons (II) mit *p*-Tosylazid erhältlich war⁴⁾. Tatsächlich enthält die benutzte rote Lösung das Anion des Bindons, denn durch Ansäuern ließ sich aus ihr das bekannte Bindon ausfällen. III entsteht also nicht etwa durch Kondensation von 1 Mol. I mit 1 Mol. Indandion. (S. hierzu die Kupplungsreaktion auf S. 1486.)



Die zweite Methode geht auf W. R. BAMFORD und T. S. STEVENS⁸⁾ zurück, die fanden, daß Ketone mit Arylsulfonsäure-hydraziden unter Bildung ihrer Arylsulfonhydrazone reagieren, die durch Natriumalkoholate in die Salze der Arylsulfinsäuren und Diazoalkane zerlegt werden. Letztere lassen sich aber nur dann in Substanz isolieren, wenn an dem Diazo-C-Atom ein Arylrest steht, also etwa wie im Methylphenyldiazo-methan; sonst werden lediglich Zersetzungsprodukte der Diazoalkane, wie Olefine und Azine, erhalten. Größere präparative Bedeutung besitzt die Spaltung von α -Diketon-mono-arylsulfonhydrazonen zu α -Diazo-ketonen, die bereits mit verdünnter wäßr. Natronlauge durchgeführt werden kann^{9,10)}. Wir haben nun erstmals *vic*. Triketone mit Arylsulfonsäure-hydraziden umgesetzt in der Hoffnung, α -Diazo- β -diketone zu erhalten.

Als wir Ninhydrin mit einem Mol. *p*-Tosylhydrazid in Methanol bei Siedehitze oder Raumtemperatur zur Reaktion brachten, konnten wir keines der möglichen isomeren

⁶⁾ P. L. PAUSON und B. J. WILLIAMS, J. chem. Soc. [London] 1961, 4153.

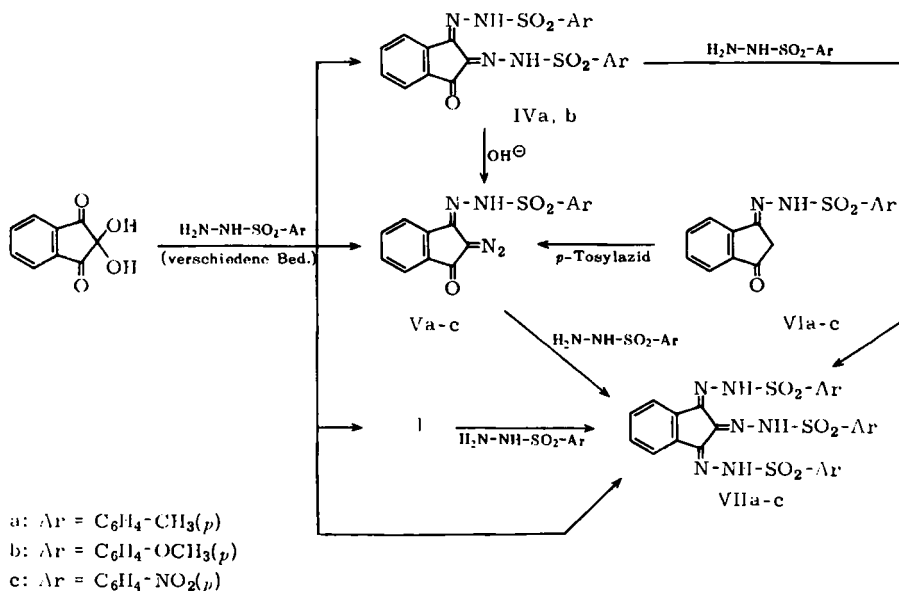
⁷⁾ K. BOTT, Dissertat. Univ. München 1962, bzw. F. KLAGES, K. BOTT und P. HENGENSEBERG, Angew. Chem. 74, 725 [1962]; Angew. Chem. internat. Edit. 1, 603 [1962]; F. KLAGES und K. BOTT, Chem. Ber. 97, 735 [1964].

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 1952, 4735.

⁹⁾ M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. 50, 2257 [1958], beschreiben u. a. die Synthese einiger substituierter Diazo-indanone.

¹⁰⁾ W. RIED und R. DIETRICH, Chem. Ber. 94, 387 [1961] und Liebigs Ann. Chem. 639, 32 [1961], berichten über die Synthese von *o*- und *p*-Chinondiaziden.

Mono-*p*-tosylhydrazone fassen; wir erhielten statt dessen das 2-Diazo-indandion-(1.3) (I), das sich als identisch mit dem oben aus Indandion-(1.3) und *p*-Tosylazid erhaltenen erwies¹¹⁾.



Daneben erhielten wir ein Bis-*p*-tosylhydrazon, dem auf Grund der später diskutierten Alkalisplaltung in das Diazo-hydrazon Va die Osazonstruktur IVa zukommt. IVa zeigt in Methanol UV-Maxima bei 225 m μ ($\epsilon = 42000$) und 240 m μ ($\epsilon = 34500$) und im IR-Spektrum eine aufgesplaltene Carbonylbande bei 1712/cm.

Ein zu IVa isomeres Bis-[*p*-tosylhydrazono]-indanon wurde bereits von L. HORNER und K. MUTH (Dissertat. Univ. Mainz 1958) bei der Umsetzung von Ninhydrin mit *p*-Tosylhydrazid erhalten und als 1.3-Derivat charakterisiert: Es lieferte nämlich bei der Alkalisplaltung 1.3-Bis-diazo-indanon-(2), das bereits von W. KIRMSE (Habilitationsschrift Univ. Mainz 1958) nach der Forster-Reaktion dargestellt worden war; wir konnten diese Angaben bestätigen (s. Versuchsteil S. 1494) und danken Herrn Prof. Dr. L. HORNER auch an dieser Stelle für seine freundliche Mitteilung.

Außerdem isolierten wir noch eine vierte Verbindung, an deren Bildung drei Moll. *p*-Tosylhydrazid beteiligt waren, nämlich das 1.2.3-Tris-[*p*-tosylhydrazono]-indan (VIIa) neben etwa 30–40% nicht umgesetzten Ninhydrins. Das IR-Spektrum von VIIa zeigt eine NH-Bande bei 3185/cm und keine Carbonylabsorption. Auch als wir Ninhydrin mit zwei Moll. *p*-Tosylhydrazid umsetzten, erhielten wir die gleichen Produkte I, IVa, dessen 1.3-Isomeres und VIIa, jedoch in besseren Ausbeuten. VIIa entstand ausschließlich, als wir Ninhydrin mit der 3.5molaren Menge *p*-Tosylhydrazid

¹¹⁾ Auch Phenanthrenchinon liefert mit *p*-Tosylhydrazid in direkter Reaktion das 9-Diazo-10-phenanthron, ohne daß das *p*-Tosylhydrazon isoliert werden kann. Lit.⁹⁾.

in Methanol längere Zeit kochten. Als Zwischenprodukt konnten wir IVa nachweisen, das auch seinerseits durch Kochen mit *p*-Tosylhydrazid in Methanol in das Trishydrazon VIIa umgewandelt werden kann.

IVa kann mit Alkalilauge in *p*-Toluolsulfonat und 3-[*p*-Tosylhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (Va) zerlegt werden; daß es sich dabei nicht etwa um ein Stellungsisomeres handelt, kann durch folgende Synthese bewiesen werden: Indandion-(1.3) liefert bei kurzem Kochen mit der äquimolaren Menge *p*-Tosylhydrazid in Methanol das 3-[*p*-Tosylhydrazono]-indanon-(1) (VIa), das mit *p*-Tosylazid und Kaliumäthylat in Äthanol in die oben erwähnte Diazoverbindung Va umgewandelt werden konnte. Dies bestätigt zugleich die Stellung der Diazogruppe und die Osazonstruktur von IVa. Va ist ähnlich wie das unsubstituierte *p*-Tosylamid in Alkalilauge löslich (NH-Acidität) und kann mit verdünnten Säuren wieder unverändert ausgefällt werden; es zeigt die seiner Struktur entsprechende Diazo- und NH-Bande (s. Tab. 1).

Während man bei der alkalischen Spaltung von α -Diketon-bis-[*p*-tosylhydrazonen]⁸⁾ oder auch beim Kochen in Methanol mit katalytischen Mengen Salzsäure¹²⁾ *p*-Tosyl-amino-triazolderivate erhält, konnten wir hier die nicht-cyclische Diazohydrazonform isolieren. Als Ursache für ihre Stabilität sehen wir in erster Linie die Mesomerie der Diazo- mit der noch vorhandenen Carbonylgruppe an, die einen spontanen Ringschluß verhindert. I und Va liefern beide beim Kochen mit überschüssigem *p*-Tosylhydrazid das Trishydrazon VIIa; eine definitive Erklärung für den Reaktionsablauf kann noch nicht gegeben werden.

p-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid reagierte in Methanol mit Ninhydrin analog dem *p*-Tosylhydrazid: Unter verschiedenen Reaktionsbedingungen (1- bzw. 2molare Menge Hydrazid bei Raumtemperatur bzw. in siedendem Methanol) werden nebeneinander 2-Diazo-indandion-(1.3) (I), 2.3-Bis-[*p*-methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(1) (IVb), dessen 1.3-Isomeres und 1.2.3-Tris-[*p*-methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indan (VIIb) erhalten. IVb zeigt noch eine Carbonylbande geringer Intensität bei 1706/cm. Mit Alkalilauge erfolgt Abspaltung von *p*-Methoxy-benzolsulfonat unter Bildung des gleichfalls nicht-cyclischen 3-[*p*-Methoxy-benzolsulfonhydrazono]-2-diazo-indanons-(1) (Vb), das auch aus 3-[*p*-Methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(1) (VIb) (bzw. dessen Di-kaliumverbindung) und *p*-Tosylazid dargestellt wurde; Vb zeigt eine NH-Bande bei 3155/cm; CO- und Diazobande bzw. UV-Absorption s. Tab. 1.

1.3-Bis-[*p*-methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(2) liefert bei der Alkalispaltung das bereits zuvor erwähnte 1.3-Bis-diazo-indanon-(2) und ist somit in seiner Struktur ebenfalls gesichert. Die Umsetzung des Ninhydrins mit *p*-Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazid verläuft etwas anders als die zuvor beschriebenen Reaktionen mit *p*-Tosyl- bzw. *p*-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid: Zwar können auch hier I und 1.2.3-Tris-[*p*-nitro-benzolsulfonhydrazono]-indan (VIIc) erhalten werden; das Osazon IVc dagegen kann nicht mehr mit Sicherheit isoliert werden, dafür tritt aber in genügender Ausbeute dessen Spaltungsprodukt Vc (NH-Bande bei 3115/cm; CO- und Diazobande bzw. UV-Absorption s. Tab. 1) auf. Offensichtlich genügt also bereits die durch die *p*-ständige NO₂-Gruppe noch gesteigerte Acidität des Sulfonhydrazono-Wasserstoffs zum Zerfall in die Sulfinsäure (bzw. deren Methylester in Methanol) und

¹²⁾ G. WITTIG und A. KREBS, Chem. Ber. 94, 3274 [1961].

die Diazoverbindung Vc, der normalerweise nur im basischen Medium erfolgt. Die Konstitution Vc wurde aber durch die Synthese aus VIc mit Kaliumäthylat und *p*-Tosylazid gesichert.

Außerdem konnte ein Bis-[*p*-nitro-benzolsulfonhydrazono]-indanon erhalten werden, dessen Alkalispaltung aber auf Grund der geringen anfallenden Menge nicht möglich war; vermutlich handelt es sich um das 1.3-Derivat, da auf die Instabilität des Osazons IVc bereits hingewiesen wurde.

Alle zuvor beschriebenen Diazoverbindungen (I, III und Va–c) zeigen im 4.7- μ -Bereich die erwarteten Diazobanden (Tab. 1); deren Lage spricht nach E. FAHR¹³⁾ für eine starke Anteiligkeit der Ammonium-azeniatformel IA (bzw. analoger Formeln für III und Va–c) am mesomeren Bindungszustand der Diazoketone; dies ist durchaus verständlich, da ein stärkeres Gewicht der Diazonium-enolatstruktur IB (bzw. analoger Formeln für III und Va–c) eine zusätzliche Ringspannung durch Doppelbindungsverlagerung in den 5-Ring verursachen würde.

Tab. 1. Charakteristische IR- und UV-Werte der Diazoverbindungen (gemessen im KBr-Preßling bzw. neutr. Methanol)

Verbindung	Diazobande (cm ⁻¹)	Carbonylbande (cm ⁻¹)	λ_{\max} (m μ)	ϵ_{\max}
I	2128	1727	244	45 500
III	2128	1704	242	38 300
			309	18 950
			350	14 200
			430	12 250
Va	2123	1709	241	41 000
Vb	2123	1709	240	47 100
Vc	2137	1689	242	44 000

Alle Diazoverbindungen absorbieren bei etwa 240–244 m μ (Tab. 1); lediglich Diazobindon (III) zeigt zusätzliche Maxima im längerwelligen Bereich, die durch das längere konjugierte Absorptionssystem verursacht werden.

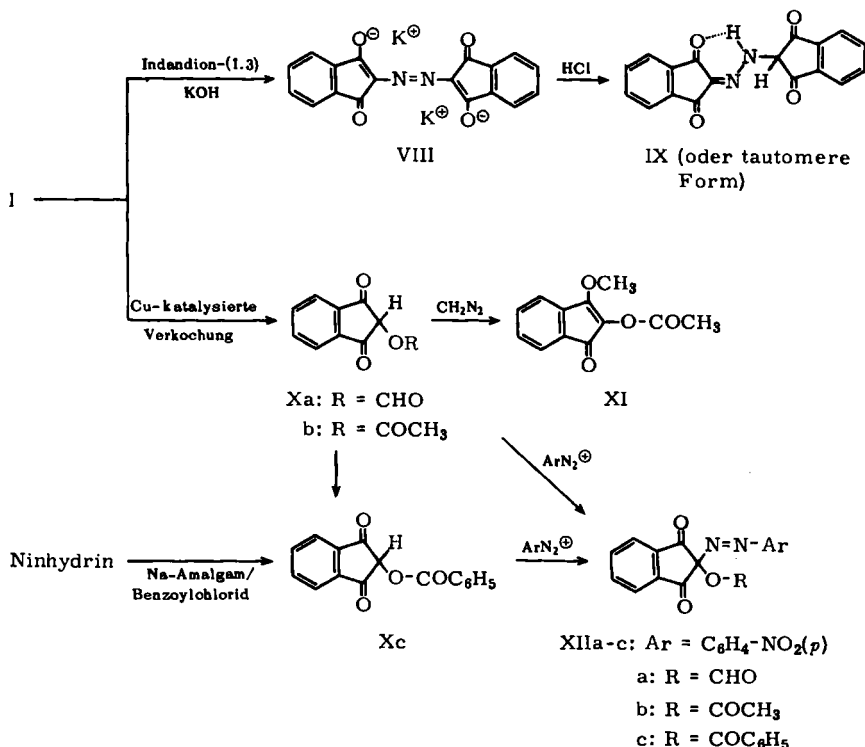
α -Diazo- β -diketone kuppeln mit Phloroglucin und anderen besonders reaktionsfähigen Phenolen zu intensiv farbigen, im allgemeinen aber schlecht kristallisierenden Azoverbindungen^{14,15)}. Wir verwendeten als Kupplungskomponente das uns als Ausgangsstoff dienende Indandion-(1.3) und erhielten bei Zusatz doppelt molarer Mengen Kaliumhydroxid die Kaliumverbindung VIII: Diese zeigt im üblichen Carbonylbereich (KBr-Preßling) keine Bande, was mit Formel VIII (mesomeres Anion!) gut übereinstimmt: erst im Bereich zwischen 1540 und 1670/cm treten starke Absorptionsbanden auf, die durch eine Überlagerung der Schwingungen der in ihrem Doppelbindungscharakter geschwächten CO-Gruppen mit der C=C- und N=N-Absorption entstehen. Ansäuern von VIII mit Salzsäure liefert einen nur schwer zu reinigenden, amorphen, dunkelvioletten Farbstoff, dem wahrscheinlich in Analogie

¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. **617**, 11 [1958] und **638**, 1 [1960].

¹⁴⁾ TH. SEVERIN, Angew. Chem. **70**, 745 [1958] und Chem. Ber. **92**, 1519 [1959].

¹⁵⁾ B. EISTERT, D. GREIBER und I. CASPARI, Liebigs Ann. Chem. **659**, 72 [1962], beschreiben die Kupplung des „Diazo-homocampherchinons“ mit Phloroglucin.

zur Formel der Kupplungsprodukte von β -Diketonen mit aromatischen Diazoniumsalzen die Struktur IX zukommt¹⁶⁾ (CO-Banden bei 1733 und 1704/cm).



Die Cu-katalysierte Verkochung von I mit Eisessig, durchgeführt ähnlich der des 2-Diazo-dimedons¹⁷⁾, lieferte 2-Acetoxy-indandion-(1.3) (Xb), das bereits von C. H. HASSALL¹⁸⁾ durch Oxydation des 2-Acetyl-indandions-(1.3) mit äther. Wasserstoffperoxid (Reaktionsdauer 21 Tage) dargestellt worden war.

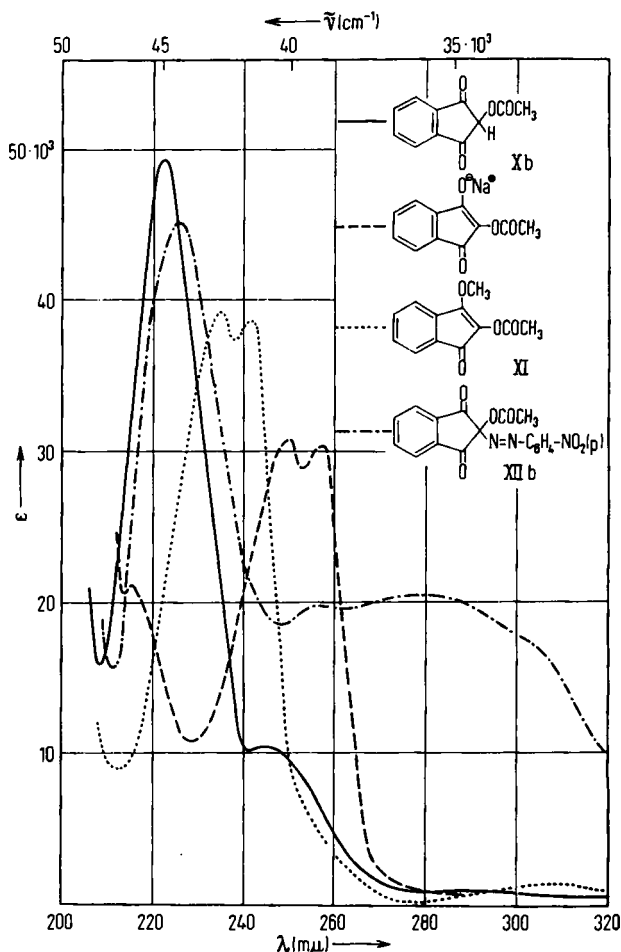
Xb erhielten wir auch durch Acetylieren des 2-Hydroxy-indandions-(1.3) (XVb) mit Acetanhydrid in Pyridin. Durch Verkochen von I mit Ameisensäure wurde das 2-Formyloxy-indandion-(1.3) (Xa) erhalten; die N₂-Abspaltung erfolgte sehr leicht und war bei einem 5-g-Ansatz schon nach einigen Min. beendet. Beide 2-Acyloxy-indandione-(1.3) liefern bei Zugabe wäßr. Natronlauge (3 Moll.) blaue Lösungen, die äußerst oxydationsempfindlich sind und offenbar das Endiolat XIII enthalten; auf Zusatz von Benzoylchlorid erhält man 2-Benzoyloxy-indandion-(1.3) (Xc), das ebenfalls von C. H. HASSALL¹⁸⁾ erstmals analog Xb dargestellt worden war. Auch aus den durch Reduktion von Ninhydrin mit Natriumamalgam in Wasser erhaltenen blauen

¹⁶⁾ B. EISTERT, F. HAUPTER und K. SCHANK, Liebigs Ann. Chem. **665**, 61 [1963] sowie Lit. ^{2d)} und zwar S. 70.

¹⁷⁾ B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. **92**, 130 [1959].

¹⁸⁾ J. chem. Soc. [London] **1948**, 50.

Endiolat-Lösungen konnten wir mit Benzoylchlorid Xc erhalten¹⁹⁾. Die IR-Aufnahmen (KBr) von Xa–c zeigen aufgespaltene Carbonylbanden (Xa bei 1761 und 1724/cm; Xb bei 1770 und 1751/cm; Xc bei 1761 und 1733/cm) und keine Absorption im OH-Bereich; dies beweist, daß die Verbindungen im festen Zustand als nicht enolisierte β -Diketone vorliegen.



UV-Spektren (ca. $2.0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l) von ——— 2-Acetoxy-indandion-(1.3) (Xb) in reinem Methanol (+ Spur Salzsäure), 3-Methoxy-2-acetoxy-indenon-(1) (XI) in reinem Methanol, — · — · — 2-Acetoxy-2-[p-nitro-benzolazo]-indandion-(1.3) (XII b) in Methanol, — — — — 2-Acetoxy-indandion-(1.3) (Xb) in basischem Methanol (Zusatz eines Tropfens schwach basischen Methanols vom pH 8–9 zur neutralen Lösung)

¹⁹⁾ Die Reduktion des Ninhydrins mit Natriumamalgam wurde erstmals von S. RÜHEMANN, J. chem. Soc. [London] **99**, 1306 [1911], durchgeführt, der daraus durch Ninhydrinzusatz nur Hydrindantin (XVIa oder b) erhielt.

Die Lösung von Xb in Methanol addiert im Gegensatz zur benzolischen Lösung sofort Brom und zeigt im UV-Spektrum (s. Abbild.) zwei Absorptionsmaxima sehr unterschiedlicher Intensität; dies spricht für das Vorhandensein eines Tautomeriegleichgewichtes zwischen der Diketoform Xb und der Enolform XI (OH statt OCH₃ in der 1-Stellung), der die längerwellige bei 244 m μ auftretende Bande geringer Intensität zuzuordnen wäre. Überwiegend dürfte jedoch auch in Methanol die Diketoform Xb vorliegen. Zu spektroskopischen Vergleichszwecken haben wir eine Verbindung mit fixiertem „Enol-Absorptionssystem“, nämlich den Methyl-enoläther XI aus Xb und äther. Diazomethanolung hergestellt. XI zeigt im erwarteten Absorptionsbereich eine aufgespaltene Bande mit Maxima bei 235 und 242 m μ (ϵ = 39200 und 38700) (s. Abbild.). Die schwach basische methanol. Lösung von Xb zeigt eine, erwartungsgemäß bathochrom verschobene Enolat-Bande (XI, $\text{—O}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}$ statt OCH₃ in der 1-Stellung, s. Abbild.). Zum Vergleich sind in Tab. 2 auch die entsprechenden Absorptionswerte des unsubstituierten Indandions-(1.3) aufgenommen. Xa und Xc zeigen ähnliches Absorptionsverhalten wie Xb; der neutralen methanol. Lösung von Xc fehlt lediglich die bei etwa 245 m μ erwartete Enol-Bande, was durch Vorliegen der reinen Diketoform auch in Methanol erklärt werden kann; erwartungsgemäß wird methanol. Bromlösung auch nur sehr langsam entfärbt. Die Enolat-Absorption von Xa konnte nicht bestimmt werden, da unter den Meßbedingungen bereits irreversible Veränderungen stattfanden.

Tab. 2. UV-Daten des Indandions-(1.3) bzw. verschiedener 2-substituierter Verbindungen und deren Azo-Kupplungsprodukte in Methanol

Verbindung	Farbe	λ_{max} (m μ)	ϵ_{max}
Indandion-(1.3)	fast farblos	222	26320
		252	21750
		260 (Schulter)	17950
<i>2-substit. Indandione-(1.3)</i>			
X a	farblos	225	48200
		244	11100
X b	farblos	224	49300
		244	10400
X c	farblos	226	55800
<i>Enolate *) von Indandionen-(1.3)</i>			
		218	23230
		256	24200
		264 (Schulter)	21200
X a	orangerot	—	—
X b	gelb-orange	250	30800
		257	30250
X c	orangerot	248	28740
		257	28050
<i>Azokupplungsprodukte</i>			
XII a	gelb-orange	226	34700
		283 (breite Bande)	16670
XII b	orange	226	45100
		282 (breite Bande)	20400
XII c	orange	229	32500
		283 (breite Bande)	13900

*) Den methanolischen Lösungen der β -Diketone wurde vor der Messung wenig schwach basisches Methanol (pH 8—9) zugesetzt; die ϵ_{max} -Werte werden nur mit Vorbehalt wiedergegeben. Die angegebene Farbe bezieht sich auf die methanol. Lösungen.

Mit *p*-Nitro-benzoldiazoniumchlorid erhält man aus Xa—c schon ohne Zusatz von Kaliumacetat oder Alkalilauge die orangeroten, stabilen Azoverbindungen XIIa—c²⁰⁾, die zweifellos geeignete Ausgangsstoffe für Japp-Klingemann-Umlagerungen sind. Auf diese gehen wir in diesem Zusammenhang nicht ein. Alle Azoverbindungen zeigen 2 Absorptionsmaxima (s. Tab. 2), das längerwellige als breite Bande mit Maximum im 280-m μ -Bereich (für XIIb s. Abbild.), in dem auch alle anderen ähnlich gebauten Azoverbindungen absorbieren²⁰⁾. Tab. 2 enthält nicht die für die gelb-orange Farbe von XIIa—c verantwortlichen „Azovorbanden“, die bei etwa 420 m μ liegen.

Mit Alkalilauge werden Xa—c schnell zu blauen Lösungen verseift, und zwar von a über b nach c mit abnehmender Geschwindigkeit, was man qualitativ leicht am Auftreten der blauen Farbe beobachten kann. Solche, das Endiolat XIII enthaltenden Lösungen kannten bereits S. RUHEMANN²¹⁾ und C. H. HASSALL¹⁸⁾; die Isolierung eines die Eigenschaften von XVa oder b zeigenden Präparates gelang aber erst kürzlich²²⁾ durch Ansäuern und Extrahieren mit Äther unter Stickstoff. Wir säuerten die alkalischen Hydrolyse-Lösungen unter Stickstoff an und konnten auf Zusatz von Bleiacetat-Lösung einen blauvioletten Bleikomplex (1:1) isolieren, den wir nach einem für die Darstellung von Trioseredukton bewährten Verfahren^{23, 24)} mit Schwefelsäure in Aceton zerlegten. Nach Sublimieren erhielten wir ein nur schwach beigefarbenes Präparat vom Schmp. 156° (Zers.), dessen methanolische Lösung sofort Jod und Tillmans Reagenz reduzierte und mit wäßr. Bleiacetat einen blauvioletten Komplex gab. In Alkalilauge ist es zunächst unter Rotfärbung (Enolatbildung XIV), bei Überschuß unter Blaufärbung (Endiolatbildung XIII) löslich und scheidet auf Zusatz von Benzoylchlorid zu dieser Lösung 2-Benzoyloxy-indandion-(1.3) (Xc) ab. Die Elementaranalyse bestätigt, daß 2-Hydroxy-indandion-(1.3) (XVb) bzw. dessen tautomere Endiolform, das 2.3-Dihydroxy-indenon-(1) (XVa) vorliegt. Das IR-Spektrum der festen Substanz in KBr entscheidet eindeutig für die nicht-enolisierte 2-Hydroxy-1.3-diketoform XVb.

XVb zeigt eine scharfe OH-Bande bei 3367/cm und eine aufgespaltene CO-Bande mit Maxima bei 1761 und 1733/cm²⁵⁾; die für *aci*-Reduktone charakteristischen breiten OH-Banden, wie sie die von B. EISTERT und Mitarbb.²⁶⁾ vorgeschlagene „Doppel-5-Ringchelate-Struktur“ erwarten läßt und wie auch vielfach bestätigt wurde, fehlen bei XVb vollkommen.

Wir haben das IR-Spektrum von XVb mit dem des bereits von R. RIEMSCHNEIDER²²⁾ beschriebenen Präparates verglichen und gefunden, daß letzteres bis auf zwei zusätz-

²⁰⁾ Zur Synthese, UV-Absorption und Japp-Klingemann-Umlagerung von α -substituierten α -Arylazo- β -diketonen siehe B. EISTERT und M. REGITZ, Liebigs Ann. Chem. **666**, 97 [1963], B. EISTERT und K. SCHANK, Chem. Ber. **96**, 2304 [1963], und M. REGITZ und B. EISTERT, Chem. Ber. **96**, 3120 [1963].

²¹⁾ Durch Lösen von Hydrindantin in starkem Alkali, J. chem. Soc. [London] **99**, 792 [1911], und Reduktion von Ninhydrin mit Natriumamalgam, J. chem. Soc. [London] **99**, 1306 [1911].

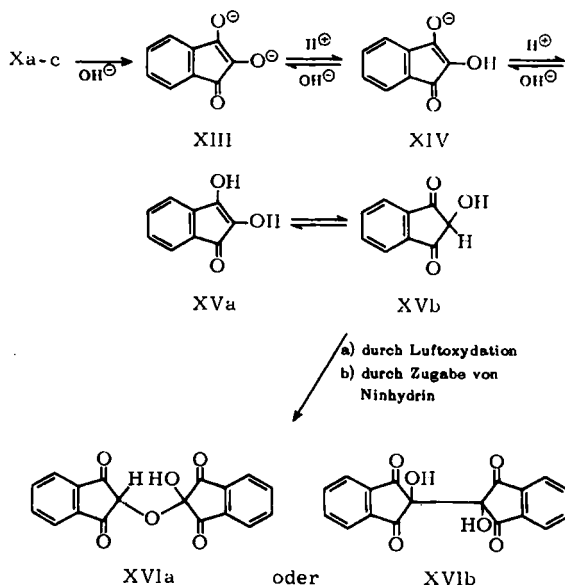
²²⁾ R. RIEMSCHNEIDER, Mh. Chem. **93**, 841 [1962].

²³⁾ H. v. EULER und C. MARTIUS, Liebigs Ann. Chem. **505**, 73 [1933].

²⁴⁾ B. EISTERT, F. ARNEMANN und F. HAUPTER, Chem. Ber. **88**, 953 [1955].

²⁵⁾ Eine Lit.-Zusammenfassung über das Auftreten aufgespaltener CO-Banden bei nicht enolisierten β -Dicarbonylverbindungen findet sich bei B. EISTERT und K. SCHANK, Chem. Ber. **96**, 2313 [1963].

²⁶⁾ S. l. c.¹⁵⁾ und ¹⁷⁾ sowie H. v. EULER und B. EISTERT, Chemie und Biochemie der Reduktone und Reduktonate, S. 61 ff., F. Enke Verlag, Stuttgart 1957.



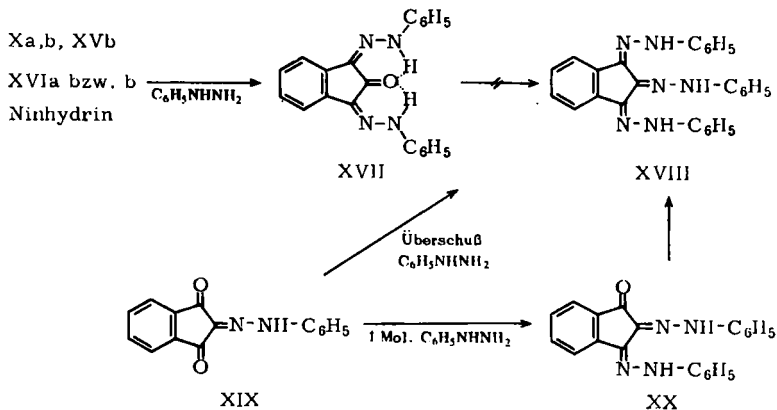
liche Banden geringer Intensität im langwelligen Bereich mit XVb identisch ist. Das wesentlich tiefer als XVb schmelzende Vergleichspräparat (zwischen 120 und 130° gegen 156°) ist also lediglich noch unreines Diketocarbinal XVb und nicht, wie vom Autor angenommen wurde, dessen Gemisch mit der Carbonyl-endiol-Form XVa. Daß sich diese, wie in anderen Fällen cyclischer *aci*-Reduktone, im festen Zustand nicht ausbildet, dürfte vor allem darauf beruhen, daß die Verlagerung einer weiteren Doppelbindung in den 5-Ring zusätzliche Ringspannung verursacht²⁷⁾. Die bereits erwähnten stark reduzierenden Eigenschaften von XVb in Methanol erklären sich durch das Vorhandensein der tautomeren Endiolform XVa im Gleichgewicht; den von ihr abgeleiteten Dienolläther (XVa, statt OH jeweils OCH₃) hat bereits R. RIEM-SCHNEIDER²²⁾ dargestellt. Seine Bildung kann aber nicht so gedeutet werden, daß die Endiolform bereits im festen Zustand vorhanden sein muß (selbst nicht enolisierende Substanzen können Enolläther bilden), zumal wir ja auch aus dem nicht-enolisierten Xb und Diazomethan in glatter Reaktion den Enolläther XI erhalten konnten. XVb zeigt im UV-Spektrum (Methanol) neben einem Maximum bei 227 mμ (ε = 46650) eine längerwellige Bande bei 245 mμ (ε = 11950) (die wir der Endiolgruppierung zuordnen) und somit große Ähnlichkeit mit seinen Acylderivaten Xa und b. Gegen Luftsauerstoff ist die methanol. Lösung von XVb äußerst empfindlich; es bildet sich schon nach kurzer Zeit unter Entfärbung der orangeroten Lösung Hydrindantin (XVIa oder b²⁸⁾) als Additionsprodukt von XVb an intermediär gebildetes Ninhydrin;

²⁷⁾ H. HENECKA, Chemie der β-Dicarbonylverbindungen, S. 28, Springer Verlag, Berlin 1950.

²⁸⁾ Die von S. RUHEMANN, J. chem. Soc. [London] 99, 794, 1307 [1911], für das Hydrindantin vorgeschlagene Halbketalformel XVIa wurde später von A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1272 [1921], und A. SCHÖNBERG und R. MOUBASHER, J. chem. Soc. [London] 1949, 213, durch die Glykolformel XVIb ersetzt, die heute fast ausschließlich verwendet wird; z. B. D. J. MC. CALDIN in „The Chemistry of Ninhydrin“, Chem. Reviews 60, 39 [1960], aber unseres Erachtens nicht hinreichend bewiesen ist.

in Übereinstimmung hiermit erhielten wir beim Vereinigen der methanol. Lösungen von XVb und Ninhydrin sofort Hydrindantin.

Wir halten deshalb die von R. RIEMSCHEIDER²²⁾ beobachtete Ninhydrinbildung für unwahrscheinlich, da, wie unser soeben erwähnter Versuch zeigt, dieses sich sofort mit XVb zu Hydrindantin vereinigt. Sollte diese Reaktion in Methanol reversibel sein, so liegt das Gleichgewicht zweifellos auf der Seite des Hydrindantins.



S. RUHEMANN²⁹⁾ erhielt bei der Umsetzung von Ninhydrin mit Phenylhydrazin ein rotes Bis-phenylhydrazon vom Schmp. 208° , dem er die Osazonstruktur zuschrieb. Wir erhielten das gleiche Produkt, als wir 2-Hydroxy-indandion-(1.3), dessen Acylderivate Xa und Xb sowie Hydrindantin unter ähnlichen Bedingungen mit Phenylhydrazin umsetzten. Um zwischen den beiden möglichen Isomeren XVII und XX (1.2- oder 1.3-Bis-phenylhydrazon) entscheiden zu können, ließen wir auf 2-Phenylhydrazono-indandion-(1.3) (XIX) zunächst 1 Mol. Phenylhydrazin einwirken, wobei wir das Osazon XX vom Schmp. 241° erhielten; es war mit dem Bis-phenylhydrazon von RUHEMANN nicht identisch, dem somit Struktur XVII zukommt³⁰⁾. XX liefert mit überschüssigem Phenylhydrazin das Tris-phenylhydrazono-indan (XVIII), das man auch direkt aus XIX herstellen kann. XVII dagegen kann weder durch längeres Kochen mit Phenylhydrazin in Äthanol noch in Eisessig in XVIII übergeführt werden, was wir durch die in der Formel angedeutete Chelatisierung erklären.

Unserem Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. EISTERT, danken wir für die stetige Förderung dieser Arbeit und Ratschläge bei der Abfassung des Manuskriptes. — Ferner danken wir Herrn Dipl.-Chem. H. G. HAHN, unter dessen Leitung die IR- (IR-4 Gerät, Beckman) und UV-Spektren (DK-1 Gerät, Beckman) aufgenommen wurden, und Herrn Dr. W. WALISCH bzw. Dipl.-Chem. W. MARKS für die Ausführung der Elementaranalysen.

²⁹⁾ J. chem. Soc. [London] **97**, 1438 [1910].

³⁰⁾ Analoge Reaktionen mit Phenylhydrazin zeigen 2-Hydroxy-dimedon¹⁷⁾ und „Hydroxy-homocampherchinon“¹⁵⁾; Reduktinsäure dagegen bildet ein Osazon.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzungen mit *p*-Tosylazid

2-Diazo-indandion-(1.3) (I): In eine aus 2.7 g Kalium und 100 ccm Äthanol bereitete Kaliumäthylatlösung trägt man portionsweise 10 g feingepulvertes *Indandion-(1.3)*³¹⁾ ein und rührt die rotbraune Suspension 15 Min. Nach Zugabe von 300 ccm Äther läßt man in etwa 20 Min. die Lösung von 14 g *p*-Tosylazid³²⁾ in 100 ccm Äther zutropfen und filtriert den dabei gebildeten, schmutzig braunen Niederschlag ab. Er wird mit 200 ccm Äther ausgekocht, die vereinigten Ätherlösungen werden im Rotationsverdampfer eingeengt, bis das Gesamtvolumen noch etwa 40 ccm beträgt. Hierbei kristallisiert I in schmutzig gelben Kristallen aus; sie werden nach Stehenlassen im Eisschrank abgesaugt und mit tiefgeköhltem Äther gewaschen. Ausb. 5–7 g (42–59% d. Th.); aus Äthanol hellgelbe Nadeln vom Schmp. 149°.

$C_9H_4N_2O_2$ (172.1) Ber. C 62.8 H 3.24 N 16.3 Gef. C 62.9 H 2.39 N 16.5

2-Diazo-3-[indandion-(1.3)-yliden-(2)]-indanon-(1) (III): Zu der 50° warmen Lösung von 1.2 g Kaliumhydroxid in 40 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser gibt man 3.0 g *Indandion-(1.3)*, das sich mit tieferer Farbe löst. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur (etwa 20 Min.) tropft man die K-Salzlösung unter Rühren zu der Lösung von 4.2 g *p*-Tosylazid³²⁾ in 30 ccm Äthanol und 10 ccm Wasser. Nach 1 Stde. setzt man noch 50 ccm Wasser zu dem mittlerweile braunschwarzen Gemisch und saugt ab. Ausb. etwa 1.0 g schmutzig gelbgrünes Rohprodukt von III. Aus Toluol unter Zusatz von Tierkohle orangefarbene, fein verfilzte Nadelchen, identisch mit der aus Bindon und *p*-Tosylazid dargestellten Diazoverbindung. Lit.⁴⁾ Schmp. 208–209°; Misch-Schmp. 208°.

3-[*p*-Tosylhydrazono]-indanon-(1) (VIa): Die heißen Lösungen von 3.0 g *Indandion-(1.3)* in 40 ccm Methanol bzw. 3.9 g *p*-Tosylhydrazid in 20 ccm Methanol werden vereinigt und 2 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur tritt Kristallisation ein; nach einigem Kühlen 4.8 g (75% d. Th.) Rohprodukt; aus *n*-Butanol farblose Kristalle vom Schmp. 198–200°.

$C_{16}H_{14}N_2O_3S$ (314.4) Ber. C 61.2 H 4.46 N 8.9 Gef. C 61.1 H 4.57 N 9.1

3-[*p*-Tosylhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (Va): 0.75 g Kalium werden in 25 ccm Äthanol gelöst und mit 3.0 g VIa versetzt; erst nach Zugabe von 10 ccm Wasser löst sich alles auf. Zu dieser Lösung gibt man 2.5 g *p*-Tosylazid³²⁾ in 10 ccm Äthanol, beläßt 1 Stde. bei Raumtemperatur und säuert vorsichtig unter Rühren mit einem Magnetstab mit halbkonz. Salzsäure an. Die Fällung wird noch durch Zutropfen von 25 ccm Wasser verstärkt und nach dem Absaugen mit 30-proz. Äthanol gewaschen. Ausb. 3.1 g (95% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 145°.

Aus Äthanol blaßgelbe glänzende Blättchen vom Schmp. 155–170° (je nach Aufheizgeschwindigkeit), die mit dem aus IVa erhaltenen Va identisch sind.

3-[*p*-Methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(1) (VIb): Zu der heißen Lösung von 3.0 g *Indandion-(1.3)* in 40 ccm Methanol tropft man die ebenfalls heiße Lösung von 4.2 g *p*-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid³³⁾ in 20 ccm Methanol, erwärmt noch etwa 2 Min. zum Rück-

³¹⁾ W. O. TEETERS und R. L. SHRINER, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3027 [1933]; verwendet man kleine Na-Stücke zur Kondensation, so dauert die Umsetzung 12–15 Stdn.; falls dann das Na-Salz des 2-Carbäthoxy-indandions-(1.3) noch unverändertes Natrium enthält, kocht man vor der Zugabe von Wasser gut mit Äthanol/Äther aus.

³²⁾ TH. CURTIUS und G. KRAEMER, J. prakt. Chem. **125**, 323 [1930].

³³⁾ Wurde nach der in l. c.^{34b)} angegebenen allgemeinen Vorschrift hergestellt. Schmp. 112°.

fluß und läßt abkühlen. Die Kristallisation wird durch Zugabe von 25 ccm Wasser vervollständigt. Man erhält etwa 5.0 g schmutzig gelbes Rohprodukt, das mit 100 ccm Äthanol ausgekocht und nach Abkühlen filtriert wird.

Der Rückstand, etwa 1.1 g (10% d. Th.), liefert nach zweimaligem Umkristallisieren aus Aceton/Wasser farblose Nadelchen des 1.3-Bis-[*p*-methoxy-benzolsulfonylhydrazono]-indans (VIb, $=N-NH-SO_2-C_6H_4-OCH_3(p)$ statt $=O$) vom Schmp. 193–194° (Zers.).

$C_{23}H_{22}N_4O_6S_2$ (514.6) Ber. C 53.7 H 4.31 N 10.9 Gef. C 54.0 H 4.39 N 10.9

Das Filtrat wird nach Reinigen mit Tierkohle langsam mit 50 ccm Wasser versetzt und das kristallin abgeschiedene VIb nach einigem Belassen im Kühlschrank abgesaugt. Ausb. 2.2 g (32% d. Th.). Aus Äthanol unter Zusatz von Wasser feine verfilzte Nadelchen vom Schmp. 186°.

$C_{16}H_{14}N_2O_4S$ (330.3) Ber. C 58.2 H 4.28 N 8.5 Gef. C 58.1 H 4.24 N 8.8

3-[*p*-Methoxy-benzolsulfonylhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (Vb): Zur Lösung von 0.25 g Kalium in 10 ccm Äthanol gibt man 1.0 g VIb und 5 ccm Wasser; durch gelindes Erwärmen bringt man alles in Lösung, setzt noch 0.8 g *p*-Tosylazid in 5 ccm Äthanol zu und säuert die Lösung nach 30 Min. mit verd. Salzsäure (1 : 1) an. Es bildet sich ein kristalliner Niederschlag, der nach Zusatz von 25 ccm Wasser abgesaugt wird. Ausb. 1.0 g (98% d. Th.) gelbes Vb. Aus Äthanol/Wasser gelbe Kristalle vom Schmp. 155–165° (Zers.) (je nach Aufheizgeschwindigkeit), die mit der aus IVb hergestellten Diazoverbindung identisch sind.

3-[*p*-Nitro-benzolsulfonylhydrazono]-indanon-(1) (VIc): Aus 3.0 g Indandion-(1.3) in 40 ccm Äthanol und 4.5 g *p*-Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazid³⁴⁾ in 80 ccm Äthanol werden analog zu VIa 6.2 g (87% d. Th.) Vlc erhalten. Aus *n*-Butanol farblose, etwas gelbstichige Nadelchen vom Schmp. 198° (Zers.).

$C_{15}H_{11}N_3O_5S$ (345.3) Ber. C 52.2 H 3.21 N 12.2 Gef. C 51.1 H 3.44 N 12.1

3-[*p*-Nitro-benzolsulfonylhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (Vc): Zu der Lösung von 0.25 g Kalium in 20 ccm Äthanol gibt man 1.3 g Vlc und 5 ccm Wasser, wobei sich alles mit blutroter Farbe löst. Nach Zugabe von 0.9 g *p*-Tosylazid in 5 ccm Äthanol wird 1/2 Stde. bei Raumtemperatur belassen, dann die rotbraune Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, nach Zugabe von 15 ccm Wasser abgesaugt und gut mit warmem Wasser gewaschen. Ausb. 1.0 g (71% d. Th.) leicht beigefarbenes Rohprodukt. Aus Dioxan/Wasser gelbliche Kristalle vom Schmp. 167 bis 177° (je nach Aufheizgeschwindigkeit), die mit dem aus Ninhydrin hergestellten Vc identisch sind.

Umsetzungen von Ninhydrin mit *p*-substituierten Benzolsulfonsäure-hydraziden

1) Mit *p*-Tosylhydrazid

2-Diazo-indandion-(1.3) (I): Zur Lösung von 3.0 g Ninhydrin³⁵⁾ in 20 ccm warmem Methanol gibt man die Lösung von 6.2 g *p*-Tosylhydrazid³⁶⁾ in 80 ccm warmem Methanol und erhitzt etwa 5 Min. unter Rückfluß. Dabei fällt ein gelber Niederschlag an, der abgesaugt und anschließend mit 100 ccm Methanol ausgekocht wird. Die vereinigten methanol. Lösungen werden im Rotationsverdampfer eingeeengt. Beträgt das Gesamtvolumen noch etwa 30–50 ccm, so wird zum Sieden erhitzt und vom Ungelösten abfiltriert, das mit obigem Rückstand ver-

³⁴⁾ a) O. WESTPHAL und Mitarbb., Biochem. Z. 326, 144 [1954]; b) Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl); 4. Aufl., Bd. 9, S. 649, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1955.

³⁵⁾ G. WANAG und A. LODE, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, 1267 [1938]; W. O. TEETERS und R. L. SHRINER, J. Amer. chem. Soc. 55, 3026 [1933]; H. D. BECKER und G. A. RUSSELL, J. org. Chemistry 28, 1896 [1963].

³⁶⁾ W. BORSCHKE und R. FRANK, Liebigs Ann. Chem. 450, 81 [1926].

einigt wird. Aus dem Filtrat kristallisiert *I* nach einiger Zeit im Kühlschrank aus. Ausb. 1.2 bis 1.3 g (42–45 % d. Th.); aus Methanol oder Äthanol hellgelbe Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 149°.

Der in Methanol schwerlösliche hellgelbe Rückstand (4.5 g vom Schmp. 172°) wird zunächst mit 200 ccm Benzol, dann nochmals mit 100 ccm Benzol gut ausgekocht; beim Absaugen bleibt nur noch schwach gelbes *VIIa* auf der Nutsche. Ausb. 2.0 g (19 % d. Th.) mit Schmp. 192° (Zers.); aus Dioxan oder Eisessig farblose Nadelchen vom Schmp. 220–222° (Zers.).

Die beiden benzolischen Lösungen werden auf 100 ccm eingengt, wobei sich fein verfilzte gelbe Nadeln von *1.3-Bis-[p-tosylhydrazono]-indanon-(2)* abscheiden. Ausb. 1.7 g (20.5 % d. Th.) vom Schmp. 193°; bei weiterem Umkristallisieren aus Benzol steigt der Schmp. auf 196–197° (Zers.).

Die ursprüngliche Benzolphase wird zur Trockne eingedampft, der gelbe Rückstand in 40 ccm Benzol aufgenommen, etwas eingengt und das dabei auskristallisierende *IVa* nach einiger Zeit abgesaugt. Ausb. 0.5 g (6 % d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 169–170° (Zers.). Aus Benzol intensiv gelbe Kristalle vom Schmp. 173° (Zers.).

2.3-Bis-[p-tosylhydrazono]-indanon-(1) (IVa): Zur Lösung von 3.0 g *Ninhydrin* in 25 ccm Methanol fügt man die Lösung von 6.2 g *p-Tosylhydrazid* in 140 ccm Methanol langsam hinzu. Nach Rühren über Nacht filtriert man den gelben Rückstand ab und kocht ihn mit 150 ccm Methanol aus. Die methanol. Lösung und der hellgelbe Rückstand (6.3 g vom Schmp. 172°) werden aufgearbeitet, wie vorstehend beschrieben.

Ausb. an *I*: 0.7–0.8 g (25–28 % d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 149° (aus Äthanol). Ausb. an *VIIa*: 1.9–2.0 g (17–19 % d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 222° (aus Eisessig).

Ausb. an *1.3-Bis-[p-tosylhydrazono]-indanon-(2)*: 1.6 g (19 % d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 197° (aus Benzol).

Ausb. an *IVa*: 2.0 g (24 % d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 173° (aus Benzol).

$C_{23}H_{20}N_4O_5S_2$ (496.5) Ber. C 55.6 H 4.05 N 11.3 Gef. C 55.6 H 4.14 N 11.2

Die Reaktion von *Ninhydrin* mit 1 Mol. *p-Tosylhydrazid* unter den zuvor beschriebenen Reaktionsbedingungen liefert folgende Ausbeuten:

Verbindung	bei Raumtemperatur g (% d. Th.)	in siedendem Methanol g (% d. Th.)
<i>I</i>	0.7–0.8 (25–28)	1.0–1.1 (35–38)
<i>VIIa</i>	0.2–0.3 (1.8–2.7)	0.3 (2.7)
<i>1.3-Bis-[p-tosylhydrazono]-indanon-(2)</i>	0.5–0.6 (6.0–7.2)	0.3 (3.6)
<i>IVa</i>	0.9–1.1 (10.8–13.3)	0.35 (4.2)

1.2.3-Tris-[p-tosylhydrazono]-indan (VIIa)

a) Aus *Ninhydrin*: Die Lösung von 1 g *Ninhydrin* in 10 ccm warmen Methanols wird mit einer Lösung von 3.6 g *p-Tosylhydrazid* in 40 ccm warmen Methanols versetzt und auf dem siedenden Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach wenigen Min. scheidet sich das gelbe *Osazon IVa* ab. Nach 3 stdg. Erhitzen wird der nun rötliche Rückstand abgesaugt. Ausb. 2.5 g (69 % d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 207–210°; aus Dioxan oder Eisessig farblose Nadelchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 220–222°.

$C_{30}H_{28}N_6O_6S_3$ (664.8) Ber. C 54.3 H 4.25 N 12.7 Gef. C 54.4 H 4.26 N 12.7

b) *Aus I*: 1 g *I* und 2.2 g *p*-Tosylhydrazid werden in 50 ccm Methanol 2 Tage unter Rückfluß gehalten und nach Abkühlen abgesaugt. Ausb. 1.6 g (42% d. Th.) *VIIa*; Reinigen wie unter a); Schmp. und Misch-Schmp. 222°.

c) *Aus Va*: Die Lösung von 1.0 g *Va* und 0.7 g *p*-Tosylhydrazid in 50 ccm Methanol liefert nach 5 stdg. Erhitzen 1.2 g (63% d. Th.) *VIIa*. Reinigung wie unter a); Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen *VIIa* 220°.

d) *Aus IVa*: 1 g *IVa* suspendiert man in einer Lösung von 0.4 g *p*-Tosylhydrazid in 50 ccm Äthanol und filtriert nach 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß farbloses *VIIa* ab. Ausb. 1.0 g (77% d. Th.) vom Schmp. und Misch-Schmp. 222°.

3-[*p*-Tosylhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (*Va*): Die Suspension von 4.0 g *IVa* in 100 ccm 0.2*n* NaOH wird über Nacht gerührt; nach Filtrieren wird die auf 0° abgekühlte rötliche Lösung mit etwa 6*n* HCl angesäuert und der dabei ausfallende gelbliche Niederschlag von *Va* abgesaugt. Ausb. 2.0 g (73% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 146–147°; aus Äthanol gelbliche Kristalle vom Schmp. 155–156° (Zers.), bei langsamem Aufheizen.

$C_{16}H_{12}N_4O_3S$ (340.3) Ber. C 56.5 H 3.56 N 16.5 Gef. C 56.7 H 3.52 N 16.2

2) Mit *p*-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid

Ninhydrin wurde mit der ein- bzw. zweimolaren Menge *p*-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid³³⁾ in Methanol umgesetzt; Reaktion und Isolierung der Produkte folgte den zuvor beschriebenen Versuchen mit *p*-Tosylhydrazid. Neben *I* wurden noch 2.3-Bis-[*p*-methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(1) (*IVb*) bzw. das isomere 1.3-Derivat und das Trishydrazon *VIIb* erhalten, deren Mengenverhältnisse in Tab. 3 zusammengefaßt sind:

Tab. 3. Umsetzung von Ninhydrin mit a) 1 Mol. b) 2 Moll. *p*-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid

Reaktionsprodukte		Ausb. bei Raumtemperatur g (% d. Th.)	Ausb. in siedendem Methanol g (% d. Th.)
a)	<i>I</i>	<i>I</i> (35)	1.3 (45)
	<i>VIIb</i>	<0.05 (<0.4)	<0.05 (<0.4)
	1.3-Bis-[<i>p</i> -methoxy-benzol- sulfonhydrazono]-indanon-(2)	0.3 (3.4)	0.6 (7)
	<i>IVb</i>	1.4 (16)	0.4 (4.5)
b)	<i>I</i>	1.0–1.1 (35–38)	1.3–1.4 (45–49)
	<i>VIIb</i>	3 (25)	3.4 (31)
	1.3-Bis-[<i>p</i> -methoxy-benzol- sulfonhydrazono]-indanon-(2)	1.35 (15)	1.2 (14)
	<i>IVb</i>	1.8 (20)	0.3 (3.4)

2.3-Bis-[*p*-methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(1) (*IVb*): Aus Benzol gelborange Nadelchen vom Schmp. 156–158° (Zers.).

$C_{23}H_{20}N_4O_7S_2$ (528.5) Ber. C 52.3 H 3.82 N 10.6 Gef. C 52.3 H 3.90 N 10.4

1.3-Bis-[*p*-methoxy-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(2): Aus Benzol intensiv gelbe Kriställchen vom Schmp. 180–182° (Zers.).

$C_{23}H_{20}N_4O_7S_2$ (528.5) Ber. C 52.3 H 3.82 N 10.6 Gef. C 52.6 H 3.75 N 10.6

Die Spaltung mit 0.2*n* NaOH liefert das bereits erwähnte 1.3-Bis-diazo-indanon-(2) vom Schmp. 126–127° (Zers.).

1.2.3-Tris-[*p*-methoxy-benzolsulfonylhydrazono]-indan (VIIb): VIIb konnte auch analog VIIa aus *Ninhydrin* und der 3.5 molaren Menge *p*-Methoxy-benzolsulfonsäure-hydrazid als einziges Reaktionsprodukt erhalten werden (Ausb. 72% d. Th.); ebenso aus 2-Diazo-indandion-(1.3) analog VIIa (Ausb. 42–46% d. Th.). Aus Dioxan blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 198–200°.

$C_{30}H_{28}N_6O_9S_3$ (712.6) Ber. C 50.6 H 3.97 N 11.8 S 13.5

Gef. C 50.5 H 4.07 N 11.8 S 13.7

3-[*p*-Methoxy-benzolsulfonylhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (Vb): Bei der Spaltung von 3.2 g IVb mit 0.2 *n* NaOH, wie zuvor für Va beschrieben, werden 1.3 g (61% d. Th.) Vb vom Schmp. 125–130° erhalten; nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 154–156°.

$C_{16}H_{12}N_4O_4S$ (356.4) Ber. C 53.9 H 3.40 N 15.7 Gef. C 53.8 H 3.58 N 15.7

3) Mit *p*-Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazid

Umsetzung von *Ninhydrin* mit 2 Moll. *p*-Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazid bei Raumtemperatur: Die Lösung von 3.0 g *Ninhydrin* in 20 ccm Methanol wird unter Rühren mit der warmen Lösung von 7.3 g *p*-Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazid³⁴⁾ in 200 ccm Methanol versetzt. Nach 2 bis 3 Min. beginnt Kristallabscheidung und nach Rühren über Nacht wird das schwach gelbe Produkt abgesaugt, dann mit 150 ccm Methanol ausgekocht.

Methanolfiltrat: Einengen liefert zunächst 0.2 g Vc vom Schmp. und Misch-Schmp. 169° (Zers.). Weiteres Einengen liefert noch 1 g I vom Schmp. und Misch-Schmp. 149°.

Tab. 4. Ausbeuten an I, IVc (bzw. isomerem 1.3-Derivat), Vc und VIIc bei der Umsetzung von *Ninhydrin* mit a) 1 Mol. b) 2 Moll. bzw. c) 3.5 Moll. *p*-Nitro-benzolsulfonsäure-hydrazid bei Raumtemperatur bzw. in siedendem Methanol

Reaktionsprodukte	Ausb. bei Raumtemperatur g (% d. Th.)	Ausb. in sied. Methanol *) g (% d. Th.)
a) I	0.9 (31)	1.2 (42)
IVc (bzw. isomeres 1.3-Derivat)	0.4 (5)	0.3 (4)
Vc	1.2 (19)	1.3 (21)
VIIc	0.5 (4)	<0.05 (<0.4)
b) I	1.0 (35)	1.2 (42)
IVc (bzw. isomeres 1.3-Derivat)	0.3 (4)	<0.05 (<0.5)
Vc	1.5 (24)	2.9 (47)
VIIc	3.3 (26)	1.2 (10)
c) I	0.1 (4)	—
IVc (bzw. isomeres 1.3-Derivat)	Spuren	Spuren
Vc	2.7 (44)	2.7 (44)
VIIc	6.3 (50)	1.5 (12)

*) Reaktionsdauer a) bzw. b) 2 Min; c) 1 1/2 Stdn.

Rückstand: 5.8 g werden mit 350 ccm Benzol gut ausgekocht, wobei 4.6 g fast farblose Substanz vom Schmp. 175–176° zurückbleiben. Aus Dioxan erhält man 3.3 g VIIc. Beim Verdünnen des Dioxanfiltrates mit Wasser kristallisieren noch 1.0 g Vc vom Schmp. 170° aus.

Benzolphase: Beim Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man 0.8 g gelbe Kristalle vom Schmp. 183–185°. Aus Benzol werden 0.3 g IVc (bzw. isomeres 1.3-Derivat) (Schmp. 204°), aus dem Filtrat noch 0.3 g Vc erhalten.

3-[*p*-Nitro-benzolsulfonhydrazono]-2-diazo-indanon-(1) (Vc): Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan hellgelbe Kristalle vom Schmp. 169–171° (Zers.).

$C_{15}H_9N_5O_5S$ (371.3) Ber. C 48.5 H 2.42 N 18.9 Gef. C 48.4 H 2.68 N 18.3

2,3-Bis-[*p*-nitro-benzolsulfonhydrazono]-indanon-(1) (IVc) (bzw. 1,3-Derivat): Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Benzol gelbe, fein verfilzte Nadelchen vom Schmp. 205–207°.

$C_{21}H_{14}N_6O_9S_2$ (558.4) Ber. C 45.2 H 2.52 N 15.1 Gef. C 45.2 H 2.55 N 14.6

1,2,3-Tris-[*p*-nitro-benzolsulfonhydrazono]-indan (VIIc): Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Dioxan farblose Nadelchen vom Schmp. 178–180°.

$C_{27}H_{19}N_9O_{12}S_3$ (757.5) Ber. C 42.8 H 2.53 N 16.6 Gef. C 42.7 H 2.63 N 16.1

Umwandlungen des 2-Diazo-indandions-(1,3) (I)

Dikaliumsalz des 2-[1,3-Dioxo-indanyl-(2)-hydrazono]-indandions-(1,3) (VIII): 0.85 g Indandion-(1,3) werden in alkoholischer Kalilauge aus 0.35 g Kaliumhydroxid und 20 ccm Äthanol gelöst. Unter Rühren gibt man portionsweise die noch warme Lösung von 1.0 g 2-Diazo-indandion-(1,3) (I) in 20 ccm Äthanol hinzu, wobei man ein braunschwarzes Reaktionsgemisch erhält, aus dem sich ein Produkt abzuscheiden beginnt. Nach 2 Stdn. setzt man noch 50 ccm Äther zu und saugt das Dikaliumsalz ab. Ausb. 1.4 g (61% d. Th.). Nach gutem Auskochen mit Äthanol braunschwarzes Pulver vom Schmp. 280–285° (Zers.).

$K_2[C_{18}H_8N_2O_4]$ (394.4) Ber. C 54.8 H 2.04 N 7.1 Gef. C 54.4 H 2.35 N 6.5

2-[1,3-Dioxo-indanyl-(2)-hydrazono]-indandion-(1,3) (IX): 0.75 g Dikaliumverbindung VIII werden fein pulverisiert und nach Suspendieren in 20 ccm Äthanol mit halbkonz. Salzsäure angesäuert. Es werden noch 40 ccm Wasser zugesetzt, 1 Stde. gerührt und abgesaugt. Ausb. 0.5 g (83% d. Th.). Nach Reinigen durch Lösen in Methylcellosolve und Zusatz von Wasser scheiden sich bei längerem Stehenlassen im Kühlschrank braunschwarze Flocken ab, mit violetter Farbe löslich in Dioxan und Eisessig. Schmp. ca. 205° (Zers.), ab 170° Sintern.

$C_{18}H_{10}N_2O_4$ (318.3) Ber. C 68.0 H 3.17 Gef. C 71.0 H 3.30

2-Acetoxy-indandion-(1,3) (Xb)

a) Aus XVb: 400 mg XVb werden mit 1.0 ccm Acetanhydrid und 3 ccm Pyridin leicht erwärmt und am andern Morgen abgesaugt. Der rotbraune Rückstand wird in Äther aufgenommen, mit Tierkohle gereinigt und eingeengt, wobei Kristalle vom Schmp. 93° (Lit.¹⁸⁾: 97°) erhalten wurden.

b) Aus I: 5.0 g I erwärmt man in 70 ccm Eisessig im Wasserbad auf 95° (thermostatisiert) und setzt unter magnetischem Rühren 1.0 g Kupferpulver³⁷⁾ zu. Innerhalb von 30 Min. werden 650 ccm N₂ (100% d. Th.) entwickelt, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Es wird filtriert, das blaugrüne Filtrat abgesaugt und der Rückstand mit 150 ccm Äther ausgekocht. Nach Filtrieren und Reinigen mit Tierkohle wird die leicht gelbe Ätherphase am Rotationsverdampfer abgesaugt und nach Kristallisationsbeginn noch einige Zeit bei –20° belassen. Ausb. 4.5–5.0 g (76–84% d. Th.) Rohprodukt vom Schmp. 84–87°. Aus Essigester/Petroläther (40–100°) farblose Blättchen vom Schmp. und Misch-Schmp. 96–97°.

2-Formyloxy-indandion-(1,3) (Xa): 5.0 g I erwärmt man in 60 ccm Ameisensäure auf 80° und setzt 1.0 g Naturkupfer zu. Es setzt heftige N₂-Entwicklung ein, die nach kurzer Zeit abklingt. In 6 Min., während deren mit einem Magnetstab gerührt wird, werden 650 ccm N₂

³⁷⁾ Wir verwendeten Naturkupfer C; über andere brauchbare Kupfersorten s. l. c.¹⁷⁾, und zwar S. 132.

(100% d. Th.) über einer pneumatischen Wanne aufgefangen. Nach Filtrieren und Reinigen mit Tierkohle wird die Ameisensäure bei 50°/12 Torr abgesaugt, wobei ein schwach graues Produkt zurückbleibt. Ausb. 4.5 g (82% d. Th.) vom Schmp. 101°. Aus Essigsäure/Petroläther (40–100°) farblose Kristalle vom Schmp. 106–107°; nach Sublimieren 113°.

$C_{10}H_6O_4$ (190.1) Ber. C 63.2 H 3.18 Gef. C 62.9 H 3.21

2-Benzoyloxy-indandion-(1.3) (Xc)

a) Aus Xb: 1.0 g Xb werden mit wäßr. Natronlauge (0.6 g *Natriumhydroxid* in 10 ccm Wasser) 20 Min. unter Stickstoff gerührt. Nach Zugabe von 1.5 g *Benzoylchlorid* zu der „kornblumenblauen“ Lösung wird $\frac{1}{2}$ Stde. geschüttelt, wobei sich unter Rotbraunfärbung das Benzoylderivat zunächst noch harzig, dann aber kristallin abscheidet. Einmaliges Umkristallisieren aus Äthanol unter Zugabe von wenig Wasser liefert 1.0 g (75% d. Th.) farblose Nadelchen. Nach weiterem Umkristallisieren aus Äthanol Schmp. 139–141° (Lit.¹⁸⁾: 136°).

$C_{16}H_{10}O_4$ (266.2) Ber. C 72.2 H 3.79 Gef. C 72.1 H 3.85

b) Aus Xa: 1.0 g Xa werden wie unter a) mit *Natronlauge* hydrolysiert und mit *Benzoylchlorid* geschüttelt. Ausb. 1.2 g (84% d. Th.). Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Produkt gab keine Depression.

c) Aus 2-Hydroxy-indandion-(1.3) (XVb): 1.0 g XVb werden in 2.2 ccm 1.75 n NaOH gelöst und die blaue Lösung mit 0.5 g *Benzoylchlorid* wie unter a) geschüttelt und aufgearbeitet. Ausb. 0.4 g (82% d. Th.). Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Produkt gab keine Depression.

d) Aus *Ninhydrin*: 2.0 g *Ninhydrin* werden in 50 ccm Wasser gelöst und unter Rühren mit einem Magnetstab und Durchleiten von Stickstoff portionsweise mit dem aus 0.52 g *Natrium* und 17 g *Quecksilber* bereiteten Amalgam³⁸⁾ versetzt. Das zuerst rotbraune Reaktionsgemisch schlägt gegen Ende in die tiefblaue Farbe der Endiolat-Lösung um; diese wird wie unter a) mit 3.2 g *Benzoylchlorid* umgesetzt. Ausb. 2.5 g (84% d. Th.). Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Produkt.

1-Methoxy-2-acetoxy-indenon-(3) (XI): 2.5 g Xb werden portionsweise in 80 ccm äther. *Diazomethanol*³⁹⁾ eingetragen, wobei die Substanz jedesmal unter heftiger N_2 -Entwicklung in Lösung geht. Nach Filtrieren wird der Äther abgesaugt und der orangefarbene Rückstand in wenig Methanol gelöst. Im Kühlschrank bilden sich nach kurzer Zeit gelb-orangerote Kristalle. Ausb. 1.3 g (49% d. Th.). Schmp. 98° (aus wenig Methanol).

$C_{12}H_{10}O_4$ (218.2) Ber. C 66.0 H 4.62 Gef. C 65.8 H 4.66

2-[p-Nitro-benzolazo]-2-acetoxy-indandion-(1.3) (XIb): 5.0 g Xb werden in der Wärme in 70 ccm Äthanol gelöst und nach Abkühlen mit 50 ccm Wasser versetzt. Ungeachtet des zuweilen wieder ausfallenden Xb wird unter Rühren die aus 3.5 g *p-Nitranilin* und 1.75 g *Natriumnitrit* bereitete Diazoniumsalzlösung⁴⁰⁾ in etwa 15 Min. zugetropft. Durch gelegentliche Eiszugabe hält man die Temperatur auf +15° und saugt nach weiteren 30 Min. den gelb-orangeroten Niederschlag ab. Ausb. 7.3 g (84% d. Th.) vom Schmp. 190°. Aus n-Butanol orangefarbene dünne Blättchen vom Schmp. 201°.

$C_{17}H_{11}N_3O_6$ (353.3) Ber. C 57.8 H 3.14 N 11.9 Gef. C 57.7 H 3.18 N 11.7

2-[p-Nitro-benzolazo]-2-formyloxy-indandion-(1.3) (XIIa): 1 g Xa wird durch Erwärmen in 20 ccm Äthanol gelöst und nach Abkühlen mit 10 ccm Wasser versetzt. Unter Rühren und

³⁸⁾ Org. Syntheses Coll. Vol. III, S. 589, John Wiley & Sons Inc., New York 1955.

³⁹⁾ Hergestellt nach der Standardvorschrift von F. ARNDT aus Nitrosomethylharnstoff, Org. Syntheses Coll. Vol. II, S. 165, John Wiley & Sons Inc., New York 1947.

⁴⁰⁾ H. E. FIERZ-DAVID und L. BLANGEY, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 6. Aufl., S. 235, Springer Verlag, Wien 1946.

gelegentlicher Eiszugabe tropft man die aus 0.75 g *p*-Nitranilin und 0.38 g Natriumnitrit bereitete Diazoniumsalzlösung⁴⁰⁾ so zu, daß sich die Temperatur um +20° hält. Die sich sofort abscheidende gelbe Azoverbindung wird nach 30 Min. abgesaugt. Ausb. 1.6 g (90% d. Th.). Aus *n*-Butanol oder Äthanol gelb-orange Kristalle vom Schmp. 174–175° (Zers.).

$C_{16}H_9N_3O_6$ (339.2) Ber. C 56.6 H 2.67 N 12.4 Gef. C 56.6 H 2.61 N 12.8

2-[*p*-Nitro-benzolazo]-2-benzoyloxy-indandion-(1.3) (XIIc): 1.9 g *Xc* werden in der Wärme in 50 ccm Äthanol gelöst und mit 10 ccm Wasser versetzt. Nach Abkühlen auf 25°, wobei ein Teil des Ausgangsmaterials wieder ausfällt, wird unter Rühren und gelegentlicher Eiszugabe die aus 1.0 g *p*-Nitranilin und 0.5 g Natriumnitrit bereitete Diazoniumsalzlösung⁴⁰⁾ in 10 Min. zutropft. Nach 1½ Stdn. wird das gelbe Azokupplungsprodukt abgesaugt. Ausb. 2.5 g (86% d. Th.). Reinigen durch Lösen in Dioxan und Zusatz von etwas Wasser liefert schwach orangefarbene Kristalle vom Schmp. 204–205° (Zers.).

$C_{22}H_{13}N_3O_6$ (415.3) Ber. C 63.6 H 3.16 N 10.1 Gef. C 63.4 H 3.27 N 9.8

Darstellung des 2-Hydroxy-indandions-(1.3)

Bleikomplex von XV

a) Aus *Xb*: 7.0 g *Xb* werden unter Stickstoff 30 Min. in 77 ccm 1.75 *n* NaOH (zuvor mit Stickstoff gespült) bei Raumtemperatur gerührt, wobei das zunächst rotbraune Gemisch eine intensiv blaue Farbe annimmt und sich leicht erwärmt. Mit Eisessig wird auf pH 5 gebracht, dann die Lösung von 11 g Blei(II)-acetat in 120 ccm Wasser zutropft. Der blauviolette Bleikomplex wird noch 1 Stde. gerührt und nach dem Absaugen so lange mit Wasser und Äthanol gewaschen, bis das Filtrat klar ist. Aus dem Filtrat wird auf Zusatz von weiterem Blei(II)-acetat noch eine zweite, geringe Fraktion an Bleikomplex erhalten. Nach Trocknen bei 80°/12 Torr beträgt die Ausb. 11.0 g (87% d. Th.). Nach Reinigen durch Auskochen mit Äthanol kein Schmp. bis 360°; oberhalb 210° wird der Bleikomplex beigefärbt.

b) Aus *Xa*: 6.5 g *Xa* werden, wie unter a) beschrieben, mit 77 ccm 1.75 *n* NaOH hydrolysiert und mit 11 g Blei(II)-acetat umgesetzt. Ausb. 11.0 g (87% d. Th.) Bleikomplex.

c) Aus *Xc*: Aus 0.8 g *Xc* werden wie unter a) 1.0 g (91% d. Th.) Bleikomplex erhalten.

$C_9H_4O_3Pb$ (367.3) Ber. C 29.4 H 1.10 Gef. C 29.3 H 1.23

2-Hydroxy-indandion-(1.3) (XVb): 7.5 g Bleikomplex werden unter Rühren und Durchleiten von O₂-freiem Stickstoff⁴¹⁾ in 80 ccm Aceton suspendiert. Während des Zutropfens von 1.1 ccm konz. Schwefelsäure wird im Wasserbad gekühlt und vom ausgefallenen Bleisulfat nach 30 Min. abfiltriert. Das Aceton wird am Rotationsverdampfer entfernt und der braune, mit Kristallen durchsetzte Rückstand in Äther aufgenommen. Es wird ½ Stde. auf –20° gekühlt, dann abgesaugt und mit tiefgekühltem Äther nachgewaschen. Alle Operationen werden so gut wie möglich unter Stickstoff durchgeführt. Ausb. 1.5–2.0 g leicht beigefarbenes Produkt. Sublimieren bei 135°/0.1 Torr liefert 0.8–1.1 g schwach fleischfarbene Kristalle vom Schmp. 156° (Zers.).

$C_9H_6O_3$ (162.1) Ber. C 66.7 H 3.73 Gef. C 66.7 H 3.86

Hydrindantin (XVI): 0.3 g XVb und 0.33 g Ninhydrin werden, jeweils in 5 ccm Äthanol gelöst, gemischt. Nach einigen Min. scheidet sich ein dicker farbloser Kristallbrei von Hydrindantindihydrat aus. Ausb. 0.45 g (68% d. Th.); aus Äthanol farblose Kriställchen; aus Eisessig erhält man das Hydrindantin wasserfrei, ebenfalls farblose Kristalle. Schmp. beider Sub-

⁴¹⁾ Bombenstickstoff wird über gekörntes Kupfer geleitet, das auf beginnende Rotglut aufgeheizt wurde.

stanzen etwa 230–235° (Zers.), je nach Aufheizgeschwindigkeit. Beide geben keine Misch-Schmp.-Depression, da das Hydrat bei etwa 100° sein Kristallwasser abgibt.

Läßt man eine alkoholische Lösung von *XVb* in offener Schale verdampfen, so bildet sich unter Entfärbung der rotbraunen Lösung ebenfalls *Hydrindantin* und kein *Ninhydrin*, wie ursprünglich angenommen wurde²²⁾. Die Mischprobe mit obigem Produkt gab keine Depression; desgleichen besteht der Sublimationsrückstand der Darstellung von *XVb* aus *Hydrindantin*.

Umsetzungen mit Phenylhydrazin

1.3-Bis-phenylhydrazono-indanon-(2) (*XVII*)⁴²⁾

a) Aus *Xb*: 0.5 g *Xb* werden mit 1.5 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Äthanol 10 Min. auf dem heißen Wasserbad (80°) gehalten, wobei sich schon intensiv rote Kristalle abzuschcheiden beginnen. Nach einigem Belassen im Kühlschrank 0.4 g (48% d. Th.) *Bis-phenylhydrazon*.

b) Aus *Xa*: 0.5 g *Xa* werden wie unter a) mit 1.5 g *Phenylhydrazin* behandelt. Ausb. 0.5 g (56% d. Th.) rotes *Bis-phenylhydrazon*.

c) Aus *XVb*: 0.3 g *XVb* werden mit 0.7 g *Phenylhydrazin* in 10 ccm Äthanol wie unter a) umgesetzt. Ausb. 0.3 g (48% d. Th.) *Bis-phenylhydrazon*.

d) Aus *XVI*: 0.5 g *XVI* liefern mit 0.9 g *Phenylhydrazin* und 10 ccm Äthanol wie unter a) 0.6 g (57% d. Th.) *Bis-phenylhydrazon*.

Aus Eisessig bilden die unter a—d) beschriebenen Produkte ziegelrote, fein verfilzte Nadelchen vom Schmp. 211°. (Identitätsnachweis durch Misch-Schmp.)

$C_{21}H_{16}N_4O$ (340.4) Ber. C 74.1 H 4.74 N 16.5 Gef. C 74.4 H 4.75 N 16.6

1.2-Bis-phenylhydrazono-indanon-(3) (*XX*): 1.0 g *XIX*⁴³⁾ werden, in 40 ccm Eisessig suspendiert, mit 0.5 g *Phenylhydrazin* versetzt und auf dem Wasserbad (80°) kurz erwärmt, wobei eine intensiv rote Lösung entsteht. Dann wird noch 1 Side. mit dem Magnetstab gerührt, wobei sich 1.2 g (88% d. Th.) eines roten kristallinen Produkts vom Schmp. 218–220° (Zers.) abscheiden. Durch Auskochen mit Toluol verfärbt sich das Produkt orange bis ziegelrot. Schmp. 239–241° (Zers.); aus dem Filtrat kristallisiert ein weniger reines Produkt vom Schmp. 228–230°. Kocht man das Rohprodukt kurz mit Eisessig auf, so erhält man aus dem Filtrat wie im Rückstand violette Kristalle vom Schmp. 230–235°, die nach Mischprobe identisch sind.

$C_{21}H_{16}N_4O$ (340.4) Ber. C 74.1 H 4.74 N 16.5 Gef. C 74.0 H 5.42 N 16.6

1.2.3-Tris-phenylhydrazono-indan (*XVIII*)

a) Aus *XIX*: 1.0 g *XIX* werden mit 2.0 g *Phenylhydrazin* in 40 ccm Eisessig 20 Min. auf dem Wasserbad (80°) erhitzt. Noch während des Erwärmens scheidet sich ein rotbrauner Kristallbrei ab, der nach einiger Zeit abgesaugt wird. Ausb. 1.6 g (93% d. Th.) vom Schmp. 240 bis 242°. Auskochen mit Aceton liefert rotbraune Blättchen vom Schmp. 248–250° (Zers.).

b) Aus *XX*: 0.2 g *XX* werden in 10 ccm Eisessig mit 0.5 g *Phenylhydrazin*, wie unter a) beschrieben, behandelt und aufgearbeitet. Die braunroten Blättchen vom Schmp. 248° (Zers.) zeigen bei der Mischprobe mit dem nach a) erhaltenen Produkt keine Depression.

$C_{27}H_{22}N_6$ (430.5) Ber. C 75.3 H 5.16 N 19.5 Gef. C 75.3 H 5.24 N 19.1

⁴²⁾ A. J. FATIADI und H. S. ISBELL nehmen auf Grund spektroskopischer Vergleiche zwischen dem 1.3-Bis-phenylhydrazon des Mesoxaldialdehyds und dem Bis-phenylhydrazon des Ninhydrins auch für letzteres die 1.3-Struktur an: *Angew. Chem.* **75**, 1186 [1963]; vorge-tragen 145. Meeting Amer. chem. Soc. 1963.

⁴³⁾ W. WISLICENUS und F. REITZENSTEIN, *Liebigs Ann. Chem.* **277**, 363 [1893].