

Einige Umsetzungen von 2-Aryl-indandionen-(1,3)

Von

M. Pailer, H. Wörther und A. Meller

Aus dem Organisch-chemischen Institut der Universität Wien

(Eingegangen am 13. Juli 1961)

Es wird die Synthese des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIa) und einiger Derivate beschrieben. Das chemische Verhalten dieser Verbindungen, die zum Teil als Zwischenstufen für die Synthese des o-Carboxyphenylnitromethans (Ia) in Frage kommen, wurde studiert. Der Äthylester und der Phenylester von (Ia) wurde dargestellt.

Im Zusammenhang mit bestimmten synthetischen Arbeiten ergab sich für uns die Notwendigkeit, o-Carboxyphenylnitromethan (Ia) und Derivate dieser Verbindung für Vergleichszwecke darzustellen. Es war naheliegend, die für die Synthese von Phenylnitromethan bisher beschriebenen Synthesewege auch für die Darstellung des o-Carboxyphenylnitromethans zu verwenden. Daher wurden diese Möglichkeiten eingehend studiert und dabei einige interessante Beobachtungen gemacht, über welche nachfolgend berichtet werden soll.

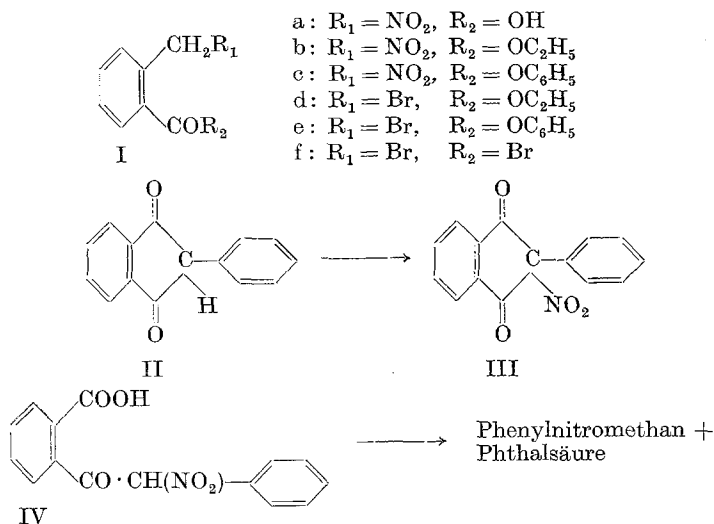
Es sei gleich vorweggenommen, daß die Synthese des o-Carboxyphenylnitromethans, und zwar des Äthyl- (Ib) und des Phenylesters (Ic), durch Umsetzung des o-Brommethyl-benzoesäure-äthylesters (Id) bzw. des o-Brommethyl-benzoesäurephenylesters (Ie) mit Silbernitrit in guten Ausbeuten durchgeführt werden konnte. Die beiden Bromester wurden aus dem o-Brommethylbenzoesäurebromid (If) durch Umsetzung mit Äthanol⁹ bzw. Phenol hergestellt.

Eine weitere gebräuchliche Methode für die Darstellung von Phenylnitromethanen wurde von *Keimatsu*¹ und später von *Zalukajevs*² beschrieben. Sie besteht darin, daß man 2-Phenylindandion-(1,3) (II) bzw. dessen Derivate am C-Atom 2 nitriert und die Nitroverbindung (III) dann in alkalischer

¹ I. Keimatsu, J. pharm. Soc. Japan **53**, 257 (1933). Chem. Zbl. **1934** I, 2745.

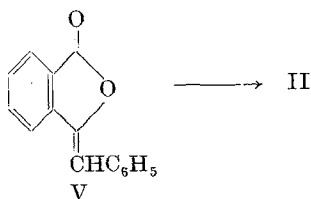
² L. Zalukajevs, Latvijas PSR Zinatnu Akad. Vestis 1954 No. 3 (Whole No. 80) 101 (Chem. Abstr. **1955**, 6856).

Lösung spaltet. Dabei entsteht über eine Zwischenstufe, die Ketosäure (IV), das Phenylnitromethan neben Phthalsäure.



Da 2-Phenylindandione auf mehreren Synthesewegen³ gut zugänglich sind, erschien auch diese Möglichkeit für die Darstellung von o-Carboxyphenylnitromethanen verwendbar.

Eine Darstellungsmethode des 2-Phenylindandions besteht darin, daß nach dem Prinzip einer *Perkinschen* Reaktion Phenyllessigsäure mit Phthalsäureanhydrid zum entsprechenden Benzylidenderivat (V) kondensiert wird⁴. Dieses wird sodann mit Na-Methylat-Lösung zum 2-Phenylindandion-(1, 3) umgelagert.



Nach einer zweiten Methode geht man von einem aromatischen Aldehyd aus, der mit Phthalid bei Anwesenheit von Na-Methylat kondensiert und meist gleich in einer Stufe zum entsprechenden Phenylindandion umgelagert wird^{5, 6}.

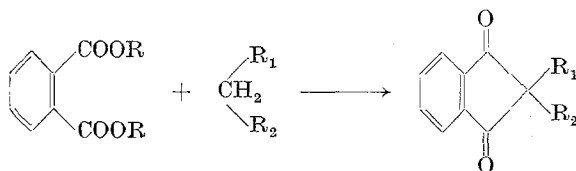
³ R. L. Horton und K. C. Murdock, J. Org. Chem. **25**, 938 (1960). Vgl. die dort angegebene Literatur.

⁴ F. Nathanson, Ber. dtsch. chem. Ges. **26**, 2576, 2580 (1893).

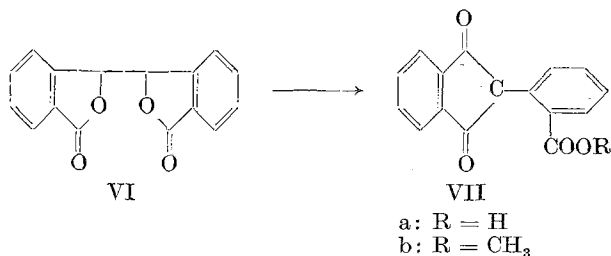
⁵ W. Dieckmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **47**, 1439 (1914).

⁶ W. Davies und W. H. Perkin, J. Chem. Soc. [London] **121**, 2208 (1922).

Eine weitere Möglichkeit ist die Kondensation eines Phthalsäureesters mit einer Verbindung, die eine aktive Methylengruppe enthält⁶.



Es wurde versucht, Phthalaldehydsäure mit Phthalid bei Anwesenheit von Na-Methylat zu kondensieren. Dabei bildete sich unter bestimmten Reaktionsbedingungen Hydrodiphthalyl (VI) neben wenig 2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1, 3). Hydrodiphthalyl, das auch auf anderen Synthesewegen zugänglich ist, läßt sich von den Nebenprodukten gut abtrennen und reinigen und wurde durch neuerliche, energische Einwirkung von Na-Methylat zu 2-(o-Carboxy-phenyl)-indandion-(1,3) (VII a) umgelagert.



Die Verbindung (VIIa) war farblos und löste sich in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit gelber bis roter, in wäßrigem Alkali mit intensiv roter Farbe. Diese Färbungen sind durch ein Keto-Enolgleichgewicht bedingt, eine Erscheinung, wie man sie bereits beim 2-Phenyl-indandion-(1, 3) selbst beobachtet und studiert hat⁷.

Das 2-(Carboxyphenyl)-indandion-(1, 3) bildet beim Erwärmen ab 190° rote Kristallnadeln, die dann bei 257° schmelzen. Diese rote Substanz bildete sich auch beim Erwärmen der Verbindung (VII a) in Essigsäureanhydrid oder beim Lösen in anderen hochsiedenden Lösungsmitteln. Sie zeigte bei der Analyse einen Mindergehalt von einem H₂O gegenüber der ursprünglichen, farblosen Substanz (VII a). Es mußte sich also um das Lacton (VIII) der Enolform handeln. Dafür sprach auch die Tatsache, daß sich die Verbindung beim Behandeln mit wäßrig-alkoholischer Lauge auflöste und daß aus dieser Lösung wieder durch Ansäuern die ursprüngliche Verbindung (VII a) erhalten wurde.

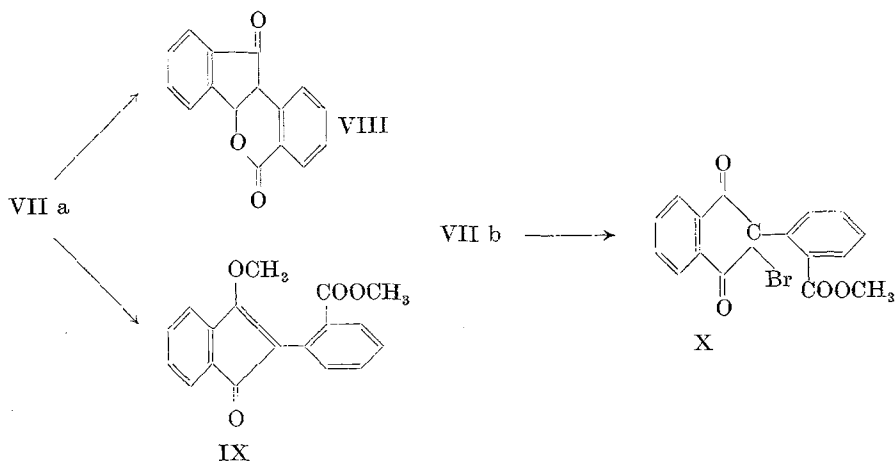
Bei der Methylierung des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) mit Diazomethan wurde eine Verbindung vom Schmp. 118° erhalten, der

⁷ A. Hantzsch, Ann. Chem. **392**, 286 (1912).

auf Grund der Analysen Formel (IX) zukommt. Es war also neben der Carboxylgruppe auch die enolische OH-Gruppe methyliert worden. Bei Versuchen, den mono-Methylester (VII b) der Verbindung (VII a) durch Veresterung mit HCl und CH_3OH herzustellen, wurde immer das rote Lacton (VIII) erhalten. Wurde dieses Lacton jedoch in CHCl_3 oder Dioxan gelöst und zu einem großen Überschuß HCl-hältigem Methanol zugetropft, färbte sich die ursprünglich rote Lösung gelb und nach der üblichen Aufarbeitung konnte eine Verbindung vom Schmp. 157° isoliert werden, welche die für den erwarteten Ester berechneten Analysen gab. Die Verbindung ließ sich in Äther mit Diazomethan zum Dimethylester methylieren und gab bei der alkalischen Verseifung wieder die ursprüngliche Verbindung (VII a), wodurch bewiesen ist, daß bei der Darstellung des mono-Methylesters aus dem Lacton keinerlei Änderungen am Ring-system eingetreten sind.

Daß sich bei der Veresterung auch tatsächlich Verbindung (VII b) und nicht der Enoläther gebildet hatte, konnte dadurch bewiesen werden, daß sich der Ester (VII b) in NaHCO_3 -Lösung mit intensiv roter Farbe löste und sich aus dieser Lösung durch Ansäuern wieder regenerieren ließ. Ein weiterer Beweis war der sehr ähnliche Habitus der Absorptionskurven des Esters (VII a) und von 2-Phenylindandion-(1, 3), gelöst in wäßriger NaHCO_3 -Lösung.

Durch Einwirkung von Brom auf eine Lösung des Esters (VII b) in Eisessig entstand in ausgezeichneter Ausbeute die Verbindung (X).



Bei Versuchen, Verbindung (VII a) am C-Atom 2 zu nitrieren — um dann, wie anfangs bereits erwähnt wurde, daraus Verbindung (I a) herzustellen — entstand ein stickstoffreies Reaktionsprodukt vom Schmp. 296° .

Bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf 2-Phenylindandione-(1,3) entstehen im allgemeinen dimere Produkte vom Typ (XI)^{4, 8}. Unsere Verbindung vom Schmp. 296° lieferte zwar Analysen, die einem Dimeren des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VII a) entsprechen, zeigte aber nach *Rast* nur das halbe Molgewicht (264), und auch die IR-spektroskopische Untersuchung war mit dieser Formel nicht in Einklang zu bringen. Außerdem konnte kein radikalischer Zerfall, der möglicherweise für das Auftreten des Molgewichts 264 verantwortlich gemacht werden könnte, mit Hilfe von Elektronenresonanzmessungen* in der Campherschmelze festgestellt werden. Die Verbindung (VII a) hatte sich also unter den Bedingungen der Nitrierung nicht dimerisiert, sondern es war, wie bewiesen werden konnte, das Lacton (XII) entstanden.

Die Formel (XII) konnte dadurch gesichert werden, daß das 2-Brom-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandion-(1,3) (X) beim Erwärmen auf 150° unter Abspaltung von CH₃Br glatt in die Verbindung vom Schmp. 296° überging. Solche Reaktionen von Bromestern sind bekannt, z. B. die Bildung von Phthalid aus Estern der o-Brommethyl-benzoesäure^{6, 9}.

Das Lacton vom Schmp. 296° (XII) lagert sich bei längerem Erwärmen (ab 250°), beim Kochen in Dimethylformamid oder Chinolin und in der Campherschmelze in Diphthalyl (XIII) um, wie durch Analyse des Umlagerungsproduktes und Mischprobe mit einer auf bekanntem Weg¹⁰ hergestellten Verbindung bewiesen werden konnte.

Zum Unterschied von der freien Säure (VII a) läßt sich der Methyl-ester des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) mit HNO₃ in Eisessig glatt in die 2-Nitroverbindung (XIV) überführen. Sie entsteht auch durch Einwirkung von NO₂ auf den in Äthanol gelösten Ester. Bei der Spaltung dieses 2-Nitro-indandion-derivates in wäßrig-alkoholischer Lauge wurde nun nicht, wie zu erwarten war, das o-Carboxyphenyl-nitromethan, sondern eine Verbindung der Formel C₈H₅O₃N (Schmp. 228—230°) erhalten, die sich auf Grund der IR-Spektren und durch direkten Vergleich mit einer auf anderem Weg¹¹ erhaltenen Probe als N-Hydroxy-phthalimid (XV) charakterisierten ließ.

Der Reaktionsablauf ist, wie wir an einer Reihe von Beispielen zeigen können, zweifellos so zu erklären, daß sich zuerst bei der Spaltung von

⁸ J. Klosa, Arch. Pharmaz. **287**, 323 (1954).

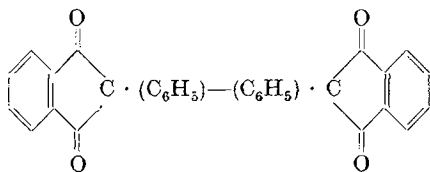
⁹ J. Grundy, Chem. and Ind. **75**, 1145 (1956). Von J. Grundy wird der Phenylester (Ie) erwähnt, Angaben über die Darstellung sowie den Schmp. werden nicht gemacht.

¹⁰ C. Graebe und Ph. Guye, Ann. Chem. **233**, 241 (1886).

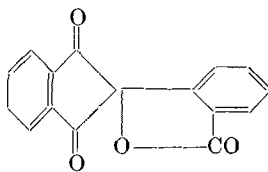
¹¹ B. Lach, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 1781 (1883). Wegen der Konstitution der erhaltenen Verbindung vergleiche: D. E. Ames und T. F. Grey, J. Chem. Soc. [London] **1955**, 3518.

* Die Messungen wurden von Herrn Prof. Dr. J. S. Weissman, St. Louis (USA) durchgeführt, wofür an dieser Stelle nochmals bestens gedankt sei.

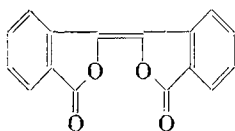
(XIV) Phthalsäure, CH_3OH und das o-Carboxyphenylnitromethan bildet. Dieses könnte dann über die Aciform von (Ia) unter Wasserabspaltung in das Oxim des Phthalsäureanhydrids (XVI) übergehen. Es ist nun aber bekannt, daß sich das Oxim des Phthalsäureanhydrids bereits beim Lösen in Dimethylformamid in N-Hydroxy-phthalimid umlagert¹².



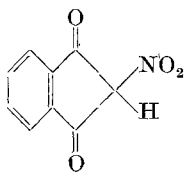
XI



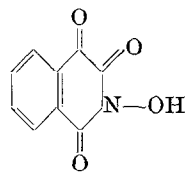
XII



XIII



XVII



XVIII

Reaktionen des obigen Typs sind vielfach beschrieben worden. So konnten z. B. G. und E. Vanags beobachten, daß sich 2-Nitroindandion-(1,3) (XVII) durch Kochen in Eisessig in N-Hydroxyphthalonimid (XVIII) umlagert¹³.

Es gibt noch eine Reihe weiterer Beispiele, die den obigen Reaktionsablauf bestätigen. Es sei hier auf die Arbeit von C. D. Nenitzescu¹⁴ und E. H. White und Mitarbeiter¹⁵ verwiesen.

Experimenteller Teil

o-Brommethyl-benzoesäurephenylester (Ie)⁹

1,51 g o-Brommethylbenzoesäurebromid (If)⁶ wurden in 11 ml absol. Benzol gelöst, die Lösung auf ca. 70° erwärmt und sodann unter intensivem Rühren eine Lösung von 0,542 g Phenol in 11 ml Benzol langsam zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stdn. zum leichten Sieden erwärmt, das Benzol sodann im Vak. vertrieben und das zurückbleibende dunkle Öl in Äther aufgenommen. Die Ätherlösung wurde mehrmals mit Wasser, Kaliumcarbonatlösung und wieder mit Wasser gewaschen, mit NaCl getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde im Kugelrohr bei 0,05 Torr destilliert.

¹² Louis A. Carpino, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 98 (1957).

¹³ G. und E. Vanags, Doklady Akad. Nauk SSSR **90**, 59—62 (1953). Chem. Abstr. **1954**, 3981f.

¹⁴ C. D. Nenitzescu und D. A. Isacescu, Bul. Soc. Chim. Romania **14**, 53—61 (1932). Chem. Zbl. **1933** I, 1114.

¹⁵ E. H. White und W. J. Considine, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 626 (1958); J. Org. Chem. **22**, 1745 (1957).

Nach einem geringen Vorlauf bis 120° ging die Hauptmenge zwischen 120° und 130° (Luftbadtemp.) über und erstarrte in der Vorlage. Ausb.: 1,24 g.

Zur weiteren Reinigung wurde zweimal destilliert und daraufhin aus Äther-Petroläther (Nadeln) und Benzol-Petroläther (Blättchen) umgelöst. Schmp.: 50—51°.

$C_{14}H_{11}BrO_2$. Ber. Br 27,46. Gef. Br 28,05.

Phenylester des o-Carboxy-phenylnitromethans (Ic)

5 g des o-Brommethyl-benzoesäurephenylesters (Ie)⁹ wurden in einem 500 ml-Erlenmeyerkolben in 30 ml wasserfr. Benzol gelöst und hierauf mit 10 g trockenem, pulverförmigen $AgNO_2$ einige Min. lang kräftig geschüttelt. Gegen Luftfeuchtigkeit war der Kolben mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen. Nach ca. 5 Min. trat eine deutliche Entwicklung von Stickoxyden auf. Der Kolben wurde im Dunkeln eine Woche stehen gelassen, wobei gelegentlich umgeschüttelt und die gebildeten Stickoxyde durch Einleiten von N_2 entfernt wurden. Nach einer Woche wurde von den dunkelgefärbten Silbersalzen abfiltriert, der Rückstand mit Äther gewaschen und die gelbgrüne Lösung im Vak. eingedampft. Der dunkle Abdampfrückstand wurde in einem Kugelrohr destilliert. Nach einem Vorlauf bei 110—120° ging die Hauptmenge, ein viskoses Öl, bei 130—140° (Luftbadtemp., HV) über. Das Produkt wurde noch dreimal destilliert, worauf es zu einer weißen Kristallmasse erstarrte. Die Verbindung war in Äther sehr leicht löslich und konnte aus diesen Lösungen durch vorsichtige Zugabe von Petroläther und Ausfrieren der übersättigten Lösungen in Form breiter, schöner Kristalle erhalten werden. Nach mehrmaligem Umlösen schmolz die Verbindung (Ic) bei 65—66°. Vorlauf: 0,88 g, Hauptfraktion: 2,97 g, Rückstand: 0,26 g.

Verbindung (Ic): $C_{14}H_{11}O_4N$. Ber. C 65,36, H 4,31, N 5,45.
Gef. C 65,58, H 4,50, N 5,50.

Das IR-Spektrum zeigte bei 1745 cm^{-1} eine charakteristische Esterbande, ferner zwei Banden bei 1550 und 1370 cm^{-1} , die für eine aliphatische Nitrogruppe charakteristisch sind.

Äthylester des o-Carboxy-phenylnitromethans (Ib)

Die Darstellung erfolgte analog der des Phenylesters (Ic)⁹. Aus 9 g Bromsäurebromid (If) wurden schließlich 2,9 g eines Öles erhalten, das nach mehrmaliger Destillation im Kugelrohr und Abtrennung eines Vorlaufs bei 80—100° (Luftbadtemp.; 0,05—0,1 Torr) destillierte. Das Produkt erstarrte und wurde aus Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 44°.

$C_{10}H_{11}NO_4$. Ber. N 6,70. Gef. N 6,75.

Das IR-Spektrum ist im Einklang mit der Formel (Ib).

Synthese des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIa)

Hydrodiphthalyl (VI): 20 g Phthalid wurden in 900 ml einer Lösung von 5 g Na in 100 ml absol. Methanol gelöst und 30 g Phthalaldehydsäure in kleinen Anteilen unter Rühren zugegeben. Das orange gefärbte Reaktionsgemisch wurde 1 Stde. bei Zimmertemp. stehen gelassen und sodann auf dem Wasserbad kurz zum Sieden erwärmt. Das Lösungsmittel wurde im Vak. vertrieben, der dunkelrote sirupöse Rückstand in Wasser gelöst und unter Kühlung mit verd. H_2SO_4 angesäuert. Der ausfallende Niederschlag wurde abgetrennt und mehrmals zur Entfernung öligler Nebenprodukte mit

Alkohol ausgekocht. Der Rückstand war Hydrodiphthalyl (VI, 17,7 g). Aus dem Alkoholextrakt konnten durch Einengen 9 g einer gelblichen Substanz [rohes o-Carboxyphenylindandion (VIIa)] gewonnen werden.

Der schwer lösliche Rückstand wurde aus Eisessig umkristallisiert.

$C_{16}H_{10}O_4$. Ber. C 72,17, H 3,79. Gef. C 72,24, H 3,95.

Die Mischprobe bewies Identität mit einem nach der Methode von Ephraim¹⁶ hergestellten Hydrodiphthalyl.

2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1,3) (VIIa)

10 g Hydrodiphthalyl wurden in einer Lösung von 15 g Na in 500 ml absol. Methanol unter leichtem Erwärmen gelöst. Es entstand eine klare, intensiv rote Lösung, die sich nach einiger Zeit trübte. Es fielen rote Nadeln, das Na-Salz der Enolform von (VIIa) aus, die nach 2stdg. Stehen auf einer Glassinternutsche abgesaugt und einmal mit Methanol gewaschen wurden. Die Kristalle wurden in Wasser gelöst und die Lösung unter Kühlung mit Schwefelsäure angesäuert. Der weiße Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Kristalle wandelten sich ab 190° in die roten Nadeln des Lactons (VIII) um, die dann bei 257° schmolzen.

Aus der Mutterlauge konnten durch Einengen weitere Anteile in unreinerer Form erhalten werden. Ausb. (VIIa) 80%.

Umwandlung von Verbindung (VIIa) in das rote Lacton der Enolform (VIII)

Wasserabspaltung von (VIIa) zum Lacton (VIII) tritt, wie bereits erwähnt wurde, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt ein, ebenso beim Lösen in Cyclohexanon. Am besten löst man Verbindung (VIIa) in möglichst wenig Ac_2O und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbad. Zunächst entsteht eine klare Lösung, die zu einer roten Masse erstarrt. Sie wurde dann auf einer Sinternutsche abgesaugt, mit Äther gewaschen und getrocknet; Ausb. 85%, Schmp. 257°.

$C_{16}H_8O_4$. Ber. C 77,42, H 3,25. Gef. C 77,53, H 3,32.

Dimethylester des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (IX)

1 g 2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1,3) wurde in 60 ml absol. Methanol unter geringem Erwärmen gelöst und mit einem kleinen Überschuß äther. Diazomethanolung kurz stehen gelassen. Dann wurde mit 2 Tropfen Eisessig versetzt, filtriert und das Lösungsmittel am Wasserbad im Vak. vertrieben. Der Rückstand kristallisierte aus Benzol-Petroläther in schönen gelben Kristallen vom Schmp. 118° (IX).

Es ist darauf zu achten, daß das Methylierungsprodukt nicht zu lange mit einem größeren Überschuß an Diazomethan stehen bleibt, weil sonst die nahezu quantitat. Ausb. durch Bildung von rötlichen, öligen Nebenprodukten stark vermindert wird.

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73,45, H 4,80, OCH_3 21,09. C 73,38, H 4,87, OCH_3 21,29.

¹⁶ J. Ephraim, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 2827 (1891). Wegen der Konstitution des erhaltenen Produktes vergleiche: P. Ruggli und R. E. Meyer, Helv. Chim. Acta **5**, 31 (1922).

Monomethylester des 2-(o-Carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIb)

10 g des roten Lactons (VIII) wurden in der nötigen Menge absol. CHCl_3 unter Erwärmen gelöst. Die entstandene rote Lösung wurde hierauf zu 1000 ml absol. Methanol, das mit HCl gesättigt war, langsam unter kräftigem Rühren zutropft. Es wurde darauf geachtet, daß sich in der Lösung kein Niederschlag des roten Lactons bilden konnte. Erst wenn die Farbe der Lösung von Rot auf Gelb umgeschlagen war, wurde weitere Chloroformlösung zugesetzt. Nach 7täg. Stehen wurde das Lösungsmittel im Vak. verdampft. Dabei wurde Luftfeuchtigkeit ausgeschlossen, weil sonst leicht ein Teil des gebildeten Esters verseift wird. Zum Vertreiben der Salzsäure wurde noch einige Zeit evakuiert, der Rückstand in Benzol gelöst, die Lösung filtriert, etwas eingengt und mit Petroläther versetzt. Je nach der Konzentration der Lösung fielen weiße Nadeln oder Blättchen aus. Sobald sich mit den weißen Kristallen auch rote Nadeln des Lactons auszuschcheiden begannen, wurde rasch abgesaugt. Es wurden auf diese Weise 5,62 g einer weißen Verbindung vom Schmp. 155° erhalten. Die restliche Substanz war ein Gemisch des Esters und des roten Lactons, das durch Kristallisation schwer zu trennen ist.

Eine erfolgreichere Trennmethode besteht darin, daß man das anfallende Gemisch in Benzol aufnimmt und mit kalter K_2CO_3 -Lösung erschöpfend ausschüttelt. Der Ester geht mit roter Farbe als Enolat in die wäßrige Phase. Sie wird angesäuert, der weiße Niederschlag abgenutscht, mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und einmal aus Benzol-Petroläther umkristallisiert. Die Ausbeuten betragen ca. 60%. Da aber das nicht umgesetzte Lacton wieder zurückgewonnen werden kann, sind sie praktisch quantitativ.

$\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$ (VIIb). Ber. C 72,85, H 4,32, OCH_3 11,06.
Gef. C 73,25, H 4,56, OCH_3 11,24.

Umsetzung des Monomethylesters (VIIb) mit Diazomethan

100 mg des Esters (VIIb) wurden, gelöst in absol. Methanol, mit etwas mehr als der berechneten Menge äther. Diazomethanlösung versetzt, nach einiger Zeit das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der gelbe Rückstand im Vak. destilliert. Bei 0,05 Torr ging bei 110° ein gelbes Öl über, das erstarrte. Es wurde zur weiteren Reinigung in CHCl_3 aufgenommen, die Lösung über eine kleine CaCO_3 -Säule filtriert und das Eluat eingedampft. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol-Cyclohexanon hatte die Verbindung Schmp. 117° und erwies sich durch die Mischprobe mit dem vorher beschriebenen Dimethylester (IX) identisch.

2-Brom-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandion-(1,3) (X)

307 mg des mono-Methylesters (VIIb, Schmp. 157°) wurden in 4 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst, die Lösung abgekühlt und mit einem kleinen Überschuß Brom in Eisessig, dem einige Tropfen Ac_2O beigemengt waren, langsam, tropfenweise versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. schieden sich Kristalle aus; es wurde mit Wasser versetzt, der Niederschlag abgenutscht, gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,365 g, d. s. 92% d. Th. Nach Umlösen aus Benzol-Petroläther Schmp. 165° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{BrO}_4$. Ber. C 56,85, H 3,09, Br 22,25, OCH_3 8,65.
Gef. C 57,02, H 3,25, Br 22,47, OCH_3 8,33.

Lacton des 2-Hydroxy-2-(o-carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (XII)

a) 10 g 2-(o-Carboxyphenyl)-indandion-(1,3) (VIIa) wurden in 100 ml Eisessig unter Erwärmen gelöst. Zu dieser Lösung wurden nach dem Erkalten unter Eiskühlung und kräftigem Rühren 100 ml HNO_3 (*d* 1,52, Merck) zugetropft und hierauf auf 70—80° erwärmt, bis sich Kristalle auszuschcheiden begannen. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf Eis und Wasser gegossen und die Rohsubstanz durch eine Glassinternutsche abfiltriert. Das Produkt wurde mit Wasser gut gewaschen und zweimal mit wenig Alkohol ausgekocht. Der unlösliche Rückstand wurde aus Dimethylformamid umgelöst. Es ist darauf zu achten, daß die Substanz nicht zu lange in dem Lösungsmittel erwärmt wird, weil sonst Umlagerung in Diphthalyl eintritt. Ausb. 60% (XII).

b) 0,591 g (VIIa) wurden in der gerade nötigen Menge Methanol gelöst und Brom bis zu einem deutlichen Überschuß zugetropft. Nach einiger Zeit fiel ein weißer Niederschlag aus und HBr entwich. Das Produkt wurde abfiltriert, mit Methanol, Kaliumcarbonatlösung und Wasser gewaschen, getrocknet und aus Dimethylformamid umgelöst. Ausb. 0,321 g, d. s. 65% d. Th. (XII).

c) 0,155 g der Bromverbindung (X) wurden im Stickstoffstrom erwärmt. Bei 150° trat Reaktion ein. Es wurde darauf im Verlauf von 15 Min. auf 180° erwärmt. Das Rohprodukt hatte bereits Schmp. 293—296°. Zur Analyse wurde in Dimethylformamid gelöst und (XII) nach Zugabe von Benzol auskristallisieren gelassen.

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 72,72, H 3,03. Gef. C 72,65, H 3,35.

Umlagerung des Lactons des 2-Hydroxy-2-(o-carboxyphenyl)-indandions-(1,3) (XII) in Diphthalyl (XIII)

0,2 g (XII) wurden auf 250—300° erwärmt. Bei 250° trat Zersetzung ein und es sublimierte etwas Phthalsäureanhydrid ab. Die Hauptmenge, ein gelbes Produkt, wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert. Es wurden gelbe Nadeln erhalten, die im zugeschmolzenen Röhrchen Schmp. 334° hatten. Mischprobe mit Diphthalyl (XIII) zeigte keine Schmelzpunktdepression.

Die Umlagerung erfolgt auch durch mehrstündiges Kochen von (XII) in Dimethylformamid.

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_4$. Ber. C 72,72, H 3,03. Gef. C 72,73, H 3,12.

2-Nitro-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandion-(1,3) (XIV)

a) *Nitrierung mit Salpetersäure*: 0,695 g des 2-(o-Carbomethoxyphenyl)-indandions-(1,3) (VIIb) wurden in einem Gemisch von 40 ml Eisessig und 4 ml Ac_2O unter leichtem Erwärmen gelöst, die Lösung dann kräftig gekühlt und 10 ml einer frisch durch Destillation eines Schwefelsäure-Salpetersäuregemisches gewonnenen 100proz. farblosen Salpetersäure unter Schütteln zugetropft. Die ursprünglich rotgelbe Lösung wurde farblos. Sie wurde $\frac{1}{2}$ Stde. bei Zimmertemp. stehen gelassen, dann $\frac{1}{2}$ Stde. auf 50° und schließlich 5 Min. auf 90° erwärmt. Nach dem Erkalten wurde das Gemisch auf Eis gegossen, das ausgefallene Produkt nach einiger Zeit abgesaugt, mit Wasser bis zur Säurefreiheit gewaschen und getrocknet. Ausb. 0,595 g vom Schmp. 152°.

Dieses Rohprodukt wurde aus Äther-Petroläther umgelöst. Schmp. 157° (Zers., XIV).

$C_{17}H_{11}O_6N$. Ber. C 62,77, H 3,41, N 4,30.

Gef. C 62,80, H 3,52, N 4,41.

b) *Durch Nitrierung mit Stickoxyden in alkohol. Lösung:* 0,538 g des Methyl-esters (VIIb) wurden in 30 ml warmem Äthanol gelöst, die Lösung schnell abgekühlt und ein kräftiger NO_2 -Strom durch die Lösung geleitet. Nach etwa 5 Min. wurde die ursprünglich intensiv rotgelbe Lösung hellgelb, und gleichzeitig begann sich eine weiße Verbindung auszuscheiden. Die Abscheidung war nach einigen Stdn. beendet. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und im Vak. getrocknet. So wurden 0,51 g eines Produktes erhalten, das bei 155—157° schmolz.

Beim Versuch, aus der Mutterlauge durch Einengen weitere Substanz zu isolieren, trat Zersetzung ein. Die so erhaltene Verbindung vom Schmp. 157° (Zers.) kann aus Alkohol umkristallisiert werden und erwies sich durch Vergleich der Eigenschaften und die Mischprobe als mit dem durch Nitrierung mit HNO_3 gewonnenen Produkt identisch.

Umlagerung des 2-Nitro-2-(o-carbomethoxyphenyl)-indandions-(1,3) (XIV) in N-Hydroxyphthalimid (XV)

0,41 g der Nitroverbindung (XIV) wurden in einem Gemisch von 5 ml Äthanol und 10 ml 5proz. KOH kräftig geschüttelt. Die Lösung färbte sich rötlichgelb, und nachdem sie $1\frac{1}{2}$ Stdn. gestanden war, wurde von einer geringen Menge fester Substanz abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vak. von der Hauptmenge des Alkohols befreit und die nun gelbe Lösung mit verd. HCl angesäuert. Das ausgefällte Produkt wurde mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und eingedampft. Der Abdampfrückstand wurde im Vak. bei 0,01 Torr destilliert. Nach einer unbedeutenden Vorfraktion vom Schmp. 130° (Phthalsäureanhydrid) ging die Hauptmenge, weiße Kristalle, bei 180—190° (Luftbadtemp.) über. Sie wurde aus Chloroform-Petroläther umgelöst und hatte nach mehrmaliger Kristallisation Schmp. 228—230° (Zers.)

Die Ausbeuten mehrerer Versuche schwankten, da sich bei der Destillation verschieden große Mengen zersetzten. Die beste Ausb. lag bei 60%.

$C_8H_5O_3N$. Ber. C 58,90, H 3,09, N 8,59. Gef. C 58,98, H 3,12, N 8,77.

Das IR-Spektrum eines nach B. Lach¹¹ hergestellten N-Hydroxyphthalimids war mit dem der vorliegenden Substanz identisch. Die Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Die Analysen wurden von Herrn Dr. J. Zak bzw. Herrn H. Bieler, die IR-Aufnahmen und deren Deutung von Herrn Dr. J. Derkosch durchgeführt.

Der Österreichischen Akademie der Wissenschaften danken wir für eine Unterstützung dieser Arbeit aus den Mitteln der Seegen-Stiftung.