

## Ann. Chem. 639, 204-213 (1961)

## Pseudoaromaten aus Indanon-(2), I

## ÜBER DAS INDANON-(2)

VON WILHELM TREIBS und WERNER SCHROTH\*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Leipzig

Eingegangen am 7. April 1960

Ein Verfahren zur Herstellung von Indanon-(2) durch Säurespaltung von Alkoxyindanolen wird beschrieben. Methanolyse von 2-Brom-indanol-(1) ergibt, entgegen bisheriger Deutung, nicht 2-Methoxy-indanol-(1), sondern 1-Methoxy-indanol-(2). Ersteres wird über 2-Brom-, 2-Acetoxy- und 2-Methoxy-indanon-(1) dargestellt. Stereochemische Fragen der Methanolyse werden diskutiert. Bromierung von Indanon-(1) mit *N*-Brom-succinimid führt zu 3-Brom-indanon-(1). Die Selbstkondensation des Indanons-(2) und seine Umsetzung mit Dialkylaminen zu Indenyl-(2)-aminen werden untersucht.

Indanon-(2) läßt sich aus *o*-Phenylendiessigsäure<sup>1-3)</sup> in geringer Ausbeute darstellen.

Besser ist die Cyclisierung des Diesters zum Indanon-(2)-carbonsäure-(1)-ester<sup>4)</sup> oder des Dinitrils zum 1-Cyan-indanon-(2)-imin<sup>5)</sup> und decarboxylierende Hydrolyse derselben. Präparativ dürften die vom Inden ausgehenden Verfahren<sup>6,7)</sup> den Vorzug verdienen, welche über das 1,2-Epoxyd<sup>8)</sup> oder über 1,2-Dihydroxy-indan-Derivate<sup>9-19)</sup> zum Indanon-(2) führen. Die auf F. HEUSLER und H. SCHIEFFER<sup>9)</sup> zurückgehende Methode der sauren Spaltung

\* Teil der Dissertation W. SCHROTH, Univ. Leipzig 1959.

1) P. SCHAD, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 216 (1893), und zwar S. 222.

2) J. WISLICENUS und H. BENEDIKT, Liebigs Ann. Chem. **275**, 351 (1893).

3) H. WALDMANN und G. PITTSCHAK, Liebigs Ann. Chem. **527**, 183 (1937).

4) W. H. PERKIN JR. und A. F. TITLEY, J. chem. Soc. [London] **121**, 1562 (1922).

5) C. W. MOORE und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] **93**, 186 (1908).

6) O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. **336**, 1 (1904).

7) vgl. auch die Umsetzung des 2-Brom-indanols-(1) mit Aminen zu 1-Amino-indanon-(2) nach J. v. BRAUN und K. WEISSBACH, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3052 (1930).

8) B. TCHOUBAR, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 117 (1942).

9) F. HEUSLER und H. SCHIEFFER, Ber. dtsh. chem. Ges. **32**, 28 (1899).

10) J. READ und E. HURST, J. chem. Soc. [London] **121**, 2550 (1922).

11) L. S. WALTERS, J. Soc. chem. Ind., Chem. and Ind. **46**, T 150 (1927) [C. 1927 II, 69].

12) M. M. JAMISON, M. S. LESSLIE und E. E. TURNER, J. Instn. Petroleum Technologists **35**, 590 (1949) [C. 1950 II, 988].

13) A. SPILKER, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 1538 (1893).

14) P. PFEIFER und T. HESSE, J. prakt. Chem. [2] **158**, 315 (1941).

15) C. M. SUTER und G. A. LUTZ, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1360 (1938).

16) M. MOUSSERON, R. JACQUIER und H. CHRISTOL, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **236**, 927 (1953).

17) C. M. SUTER und H. B. MILNE, J. Amer. chem. Soc. **62**, 3473 (1940).

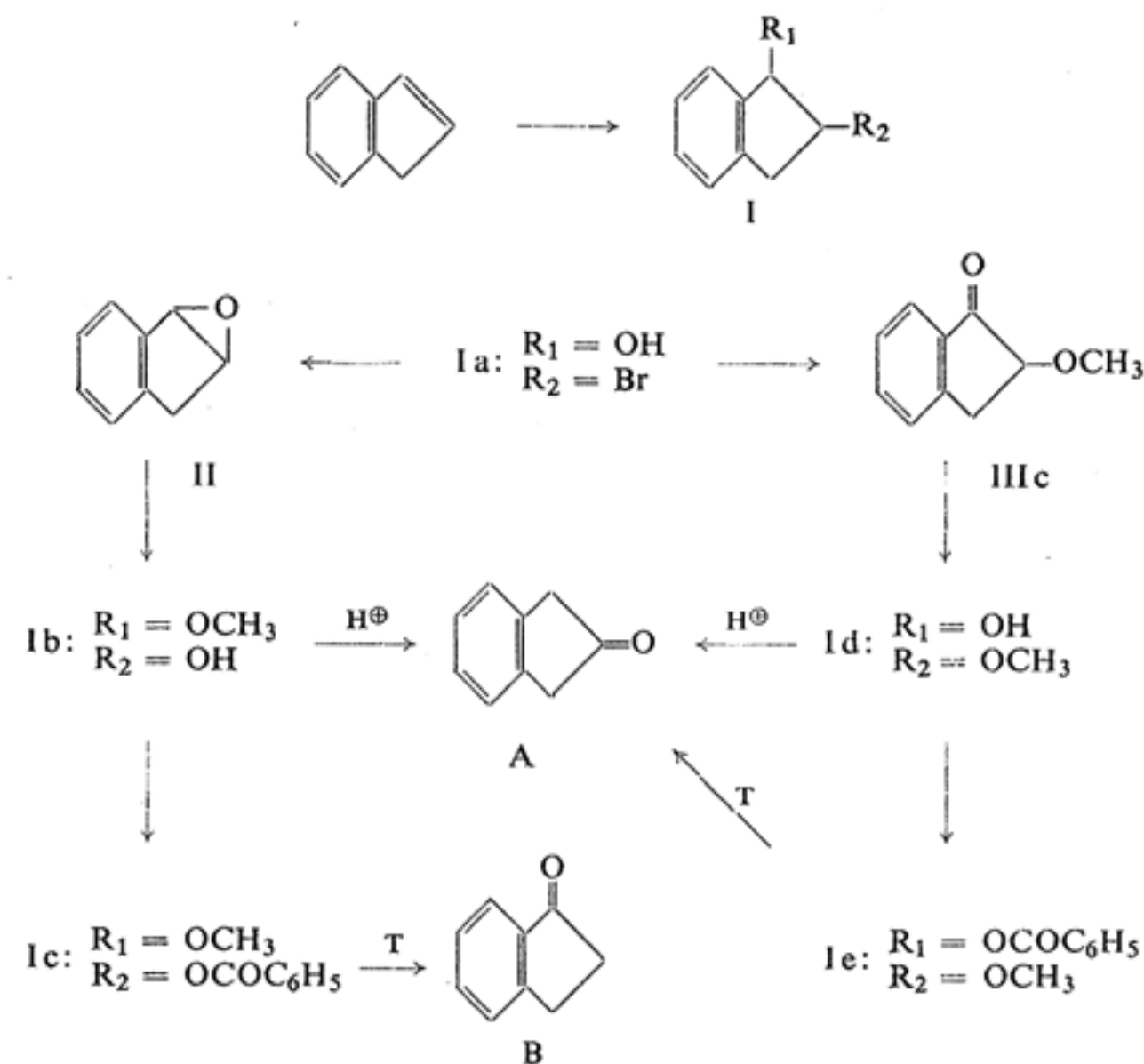
18) H. D. PORTER und C. M. SUTER, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2022 (1935).

19) N. LEVIN, B. E. GRAHAM und H. G. KOLLOFF, J. org. Chemistry **9**, 380 (1944).

des 1,2-Dihydroxy-indan-monomethyläthers ergab auch bei größeren Ansätzen eine sehr gute Gesamtausbeute. F. HEUSLER und H. SCHIEFFER hatten aus Indenchlorhydrin mit Natriummethylat 1,2-Dihydroxy-indan-monomethyläther erhalten. Später unterwarfen J. READ und E. HURST<sup>10)</sup> das aus Indenbromhydrin mit methanolischer Kalilauge entstehende Produkt ohne Isolierung der Säurezerlegung. Wir fanden, daß dieses Produkt ein Gemisch von Dihydroxyindan-monomethyläther und dem unbeständigen Indenoxyd<sup>20)</sup> ist, so daß im Hinblick auf eine maximale Gesamtausbeute die Isolierung des mittels Natriummethylats gewonnenen Dihydroxymethyläthers zweifellos vorteilhafter sein dürfte (vgl. Zit.<sup>19)</sup>).

Um in größeren Ansätzen die Selbstkondensation des Indanons-(2) möglichst zu unterbinden, gibt man den Dihydroxymethyläther in dem Maße zu siedender, etwa 40-proz. Schwefelsäure, wie gleichzeitige Wasserdampfdestillation das gebildete Ringketon entfernt. Während das Indanon-(2) zur Zersetzung neigt, kann der Dihydroxymethyläther über längere Zeit aufbewahrt und bei Bedarf mit einer Ausbeute von 85–90% d. Th. in das Ringketon übergeführt werden.

Das Halogenhydrin aus Inden und Halogen in Wasser wurde bisher als 1-Halogenindanol-(2)<sup>9)</sup> (I, R<sub>1</sub> = Cl, Br; R<sub>2</sub> = OH), der daraus mit Alkalimethylat gewonnene



<sup>20)</sup> vgl. C. VAN LOON, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **28**, 213 (1919) [C. 1920 I, 331].

Dihydroxymonomethyläther entsprechend als 1-Methoxy-indanol-(2) (I,  $R_1 = \text{OCH}_3$ ;  $R_2 = \text{OH}$ ) formuliert. Nach dem späteren Konstitutionsbeweis des Halogenhydrins als 2-Halogen-indanol-(1)<sup>18, 21, 22)</sup> (I,  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = \text{Cl, Br}$ ) ist auch dem Dihydroxymonomethyläther, da man den direkten Austausch des Halogens gegen den Methoxylrest voraussetzte, die Formel des 2-Methoxy-indanols-(1) (I,  $R_1 = \text{OH}$ ;  $R_2 = \text{OCH}_3$ ) erteilt worden.

Die relativ leicht eintretende Alkoholyse des 2-Brom-indanols-(1) (Ia) im Vergleich zur Resistenz des 2-Brom-indanol-(1)-alkyläthers<sup>18)</sup> (I,  $R_1 = \text{OCH}_3$ ;  $R_2 = \text{Br}$ ) deutet bereits darauf hin, daß die Reaktion nicht durch direkten Austausch des Halogens, sondern über das Indenoxyd<sup>8, 23)</sup> (II) erfolgt, das von uns unter milden Bedingungen ausschließlich erhalten und mit methanolischer Lauge oder besser Alkalimethylat-Lösung in den Dihydroxyindan-monomethyläther übergeführt werden konnte.

Demnach muß die Bildung zweier strukturisomerer 1.2-Dihydroxy-indan-monomethyläther, d. h. Eintritt des Methoxyls sowohl an C-1 wie C-2, erwartet werden. Die eine der beiden Stellen ist bevorzugt, wie Fraktionierungsversuche des Methanolyseproduktes zeigten. Um die Struktur des Dihydroxymonomethyläthers zu beweisen, wurde sein Benzoesäureester thermisch zerlegt. Hierbei müßte im Falle des 1-Methoxy-indanols-(2) (Ib, c) das 3-Methoxy-inden bzw. (nach Hydrolyse) Indanon-(1) (B), im Falle des isomeren 2-Methoxy-indanols-(1) (Id, e) das 2-Methoxy-inden bzw. Indanon-(2) (A) entstehen.

Aus dem Pyrolyseprodukt konnte nur Indanon-(1), jedoch kein Indanon-(2) isoliert werden. Folglich hatte Methanolyse des 2-Brom-indanols-(1) (Ia) zum 1-Methoxy-indanol-(2) (Ib) geführt<sup>7)</sup>.

Die Öffnung des Oxydrings<sup>24)</sup> im obigen Sinne kann durch eine Polarität zwischen dem positiven C-Atom 1 und dem negativen O-Atom, verstärkt durch den aromatischen Rest, erklärt werden. Dem entspricht auch das sonstige Verhalten des Indenoxyds<sup>7, 17, 23, 25)</sup>, vor allem seine Isomerisierung zu Indanon-(2) mit Magnesiumbromid in Äther<sup>8)</sup>, Zinkchlorid in Benzol, Aluminiumoxyd bei höherer Temperatur u. a.

Nach dieser Vorstellung sollten über GRIGNARD-Addition die präparativ wichtigen C-1-substituierten Indanole-(2) einfach zugänglich sein. Es hat sich aber gezeigt, daß (mit Phenylmagnesiumbromid in Äther) zunächst überwiegend Isomerisierung zu Indanon-(2) und hieran GRIGNARD-Addition erfolgt<sup>26)</sup>.

Der Übergang des 1-Methoxy-indanols-(2) (Ib) in Indanon-(2) erfolgt so leicht, daß er außer mit Säuren auch durch Katalysatoren, wie Jod, metallisches Kupfer u. a., unter Entbindung der entsprechenden Methanolmenge bei höherer Temperatur bewirkt wird.

21) C. COURTOT, FAYET und PARANT, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **186**, 371 (1928).

22) F. ISHIWARA, J. prakt. Chem. [2] **108**, 194 (1924).

23) W. F. WHITMORE und A. I. GEBHART, J. Amer. chem. Soc. **64**, 912 (1942).

24) vgl. R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Band 1, S. 27–32, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1950.

25) M. MOUSSERON und Mitarbeiter, Bull. Soc. chim. France **1946**, 629.

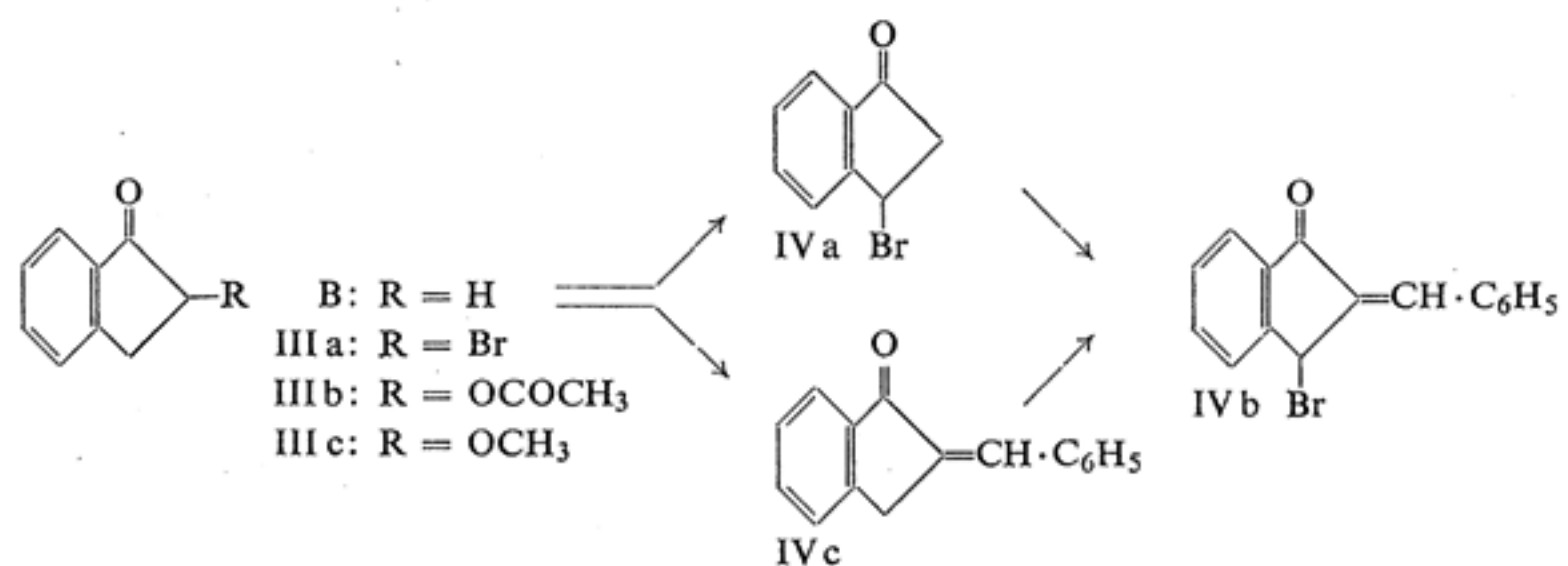
26) vgl. M. S. KHARASCH und H. G. CLAPP, J. org. Chemistry **3**, 355 (1939).

Das isomere 2-Methoxy-indanol-(1) (Id) konnte sowohl durch katalytische Reduktion wie mittels Lithiumalanats aus dem noch zu besprechenden 2-Methoxy-indanon (IIIc) in feinen, bei 63° schmelzenden Kristallen, unterschiedlich zum öligen Isomeren Ib, gewonnen werden. Wie dieses wird das 2-Methoxy-indanol-(1) durch Säuren in Indanon-(2) übergeführt, das auch durch Pyrolyse des Benzoesäureesters Ie – im Gegensatz zum Isomeren Ic – erhalten wird.

Da allgemein bei nucleophiler, basenkatalysierter Oxydöffnung die *trans*-Form<sup>24, 27)</sup> begünstigt wird, dürfte dem aus Indenoxyd dargestellten 1-Methoxy-indanol-(2) diese Stellung beider Substituenten zuzusprechen sein, was im Einklang mit der glatten, als *cis*-Eliminierung<sup>17, 28, 29)</sup> verlaufenden Pyrolyse des Benzoesäureesters zu Indanon-(1) steht. Die Erfahrung überwiegender *trans*-Eliminierung<sup>15, 17, 28–30)</sup> ionischer Abspaltungsreaktionen zwingt zu der Annahme, daß bei der säurekatalysierten Bildung des Indanons-(2) aus dem 1-Methoxy-indanol-(2) zunächst Isomerisierung zur *cis*-Lage beider Substituenten stattfindet.

Bei den Indan-diolen-(1.2) hatte bereits P. H. HERMANS<sup>30)</sup> säurekatalysierte, wechselseitige Übergänge zwischen *cis*- und *trans*-Formen nachgewiesen, und C. M. SUTER und H. B. MILNE<sup>17)</sup> konnten zeigen, daß die Bildung des Indanons-(2) aus dem *trans*-Indandiol über die *cis*-Form verläuft. Analog sollten die Verhältnisse bei dem strukturisomeren 2-Methoxy-indanol-(1) liegen (vgl. Zit.<sup>30)</sup>). Dem 2-Brom-indanol-(1) ist schon früher die *trans*-Form zuerteilt worden<sup>18)</sup>.

2-Methoxy-indanon-(1) (IIIc) konnte aus dem über das Bromketon IIIa erhaltenen Acetoxymethoxyketon IIIb<sup>22, 31)</sup> mittels methanolischer Salzsäure dargestellt werden<sup>32)</sup>, jedoch infolge Selbstreaktion<sup>33)</sup> nicht unmittelbar aus dem 2-Brom-indanon (IIIa) mit methanolischer Lauge. Demgegenüber ist bei geschützter Carbonylgruppe, wie im



27) J. BÖESEKEN, Ber. deutsch. chem. Ges. **56**, 2409 (1923).

28) E. R. ALEXANDER und A. MUDRAK, J. Amer. chem. Soc. **73**, 59 (1951).

29) T. A. GEISSMAN und R. I. AKAWIE, J. Amer. chem. Soc. **73**, 1993 (1951).

30) P. H. HERMANS, Ber. deutsch. chem. Ges. **57**, 824 (1924).

31) R. CRIEGEE und K. KLONK, Liebigs Ann. Chem. **564**, 1 (1949).

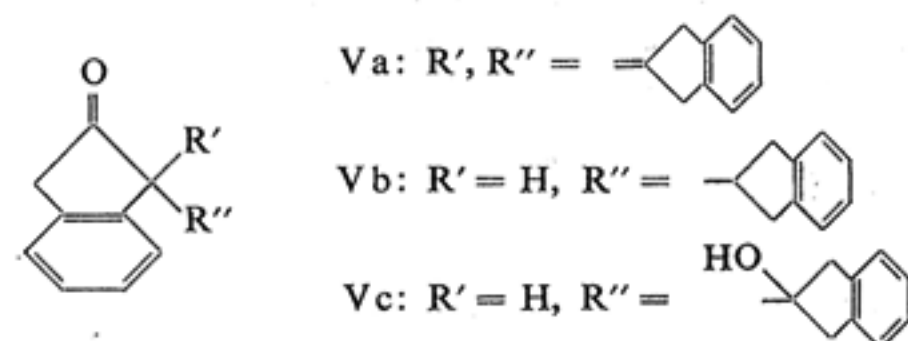
32) vgl. auch W. TREIBS und P. GROSSMANN, Chem. Ber. **90**, 103 (1957).

33) C. REVIS und F. S. KIPPING, J. chem. Soc. [London] **71**, 238 (1897), und zwar S. 242.

Dinitrophenylhydrazon des 2-Brom-indanons, der unmittelbare Austausch des Halogens gegen den Methoxylrest leicht möglich<sup>34)</sup>.

Das stark reizende 2-Brom-indanon-(1) (IIIa) läßt sich durch direkte Bromierung von Indanon-(1) mit Brom darstellen<sup>35)</sup>, während Bromierung mit *N*-Brom-succinimid (NBS) bei Gegenwart von Benzoylperoxyd zum isomeren, etwa 15° höher schmelzenden 3-Brom-indanon-(1) (IVa) führt; dieses zeigte nach FINKELSTEIN (Austausch gegen Jod) bewegliches Halogen und kondensierte mit Benzaldehyd zum *Brombenzylidenketon IVb*, identisch mit dem durch NBS-Bromierung des bekannten 2-Benzyliden-indanons-(1) (IVc) gewonnenen Präparat.

Das gleiche Bromketon IVa entsteht in wesentlich geringerer Ausbeute bei NBS-Bromierung des Indanons-(1) unter UV-Bestrahlung nach C. S. MARVEL und C. W. HINMAN<sup>36)</sup>. Im Gegensatz dazu führt NBS-Bromierung nach L. HORNER und E. H. WINKELMANN<sup>37)</sup> zu 2-Brom-indanon-(1) (IIIa). Die Bromierung am C-Atom 3 des Indanons-(1) dürfte in Analogie zum Verhalten  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen stehen, in welchen NBS-Bromierung vorwiegend in Nachbarschaft zur Doppelbindung und weniger zur Ketogruppe eintritt<sup>38)</sup>. NBS-Bromierung des Indanons-(2) gibt in guter Ausbeute das sehr labile 1-Brom-indanon-(2).



Viele Umsetzungen des Indanons-(2) werden durch seine starke Neigung zur *Selbstkondensation* beeinträchtigt, wobei sich hauptsächlich Anhydro-bis-indanon<sup>9)</sup> bildet, dessen Formel als 1-[Indanylidene(2)]-indanon-(2) (Va) mit semicyclischer, zum Carbonyl konjugierter Doppelbindung durch das IR-Spektrum bestätigt werden konnte (CO-Frequenz 1710  $\text{cm}^{-1}$ , Dihydroverbindung: 1750  $\text{cm}^{-1}$ ). Das Indanylidene-indanon Va wurde katalytisch unter Verbrauch von 1 Mol Wasserstoff zum 1-[Indanylidene(2)]-indanon-(2) (Vb) hydriert, welches kaum noch zur Selbstkondensation neigte und sogar gegen Alkalimethylat beständig war. Das Anhydro-bis-indanon Va gibt leicht, seine Dihydroverbindung Vb schwieriger, alkohollösliche Alkalisalze, die mit Luftsauerstoff unter Dunkelfärbung reagieren.

Beide Verbindungen kondensieren an der freien Methylengruppe mit Aldehyden, z. B. mit Zimtaldehyd, zu schwach gelben *Cinnamylidenverbindungen*. Dagegen konnte

<sup>34)</sup> F. RAMIREZ und A. F. KIRBY, J. Amer. chem. Soc. **75**, 6026 (1953).

<sup>35)</sup> W. S. JOHNSON und W. E. SHELBERG, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1745 (1945), und zwar S. 1751.

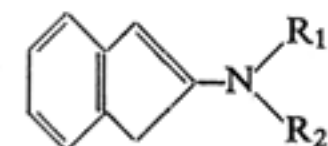
<sup>36)</sup> C. S. MARVEL und C. W. HINMAN, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5435 (1954); vgl. G. L. BUCHANAN und D. R. LOCKHART, Chem. and Ind. **1958**, 391.

<sup>37)</sup> L. HORNER und E. H. WINKELMANN, Angew. Chem. **71**, 349 (1959), und zwar S. 362.

<sup>38)</sup> C. DJERASSI, Chem. Reviews **43**, 271 (1948).

bisher aus Indanon-(2) nicht die Mono-, sondern lediglich die Dicinnamylidenverbindung erhalten werden (vgl. Zit. 3, 14, 39)).

Unter sehr milden Bedingungen, in methanolischer Ammoniak-Lösung bei Kühlung, gelang es, Indanon-(2) in ein Hydroxyketon (CO: 1750  $\text{cm}^{-1}$ ; OH: 3505  $\text{cm}^{-1}$ ) zu überführen, das sich zum Anhydro-bis-indanon Va dehydratisieren ließ und das demnach, als 1-[2-Hydroxy-indanyl-(2)]-indanon-(2) (Vc), die Alkylozzwischenstufe der Selbstkondensation darstellt<sup>40)</sup>.



VI a:  $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_4-$

VI b:  $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_5-$

VI c:  $R_1, R_2 = -(\text{CH}_2)_6-$

VI d:  $R_1 = R_2 = \text{C}_2\text{H}_5$

Während Ammoniak die Selbstkondensation förderte und keine Aminoverbindung zu isolieren erlaubte, geben Dialkylamine *Indenyl-(2)-amine* (VI), die zu den Ausgangsverbindungen hydrolysiert werden können. Mit Pyrrolidin, Piperidin oder Hexamethylenimin erfolgt die Kondensation bereits beim Zusammengeben, mit Diäthylamin erst unter Mitwirkung von Kaliumcarbonat<sup>41)</sup>.

Die IR-Absorption wurde in KBr mit dem Gerät UR 10 (JENOPTIK GmbH, Jena) vermessen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*Indanon-(2)*. — Präparatives, in unserem Laboratorium bewährtes Herstellungsverfahren<sup>42)</sup>:

*2-Brom-indanol-(1)* (Ia). — 232 g (2 Mol) frisch dest. *Inden* (oder indenhaltige Fraktionen) werden in 5 l Wasser kräftig emulgiert. Hierzu wird unter intensivem Rühren bei einer Anfangstemperatur von 55° eine Lösung von 330 g (2.06 Mol) *Brom* und 330 g *Kaliumbromid* in 2.8 l Wasser gegeben, wobei man die ersten zwei Drittel rasch, den Rest in mäßigem Tempo bis zur bleibenden Gelbfärbung zufügt. Währenddessen wird die Temperatur kontinuierlich auf 90° gesteigert. Gesamtdauer 1 Stunde. Das nach Abkühlen in farblosen Prismen kristallisierte Bromhydrin kann mit Benzol oder Äthanol gewaschen bzw. umkristallisiert werden. Ausbeute (je nach Reinheitsgrad des eingesetzten Indens) bis zu 95% d. Th.

*1-Methoxy-indanol-(2)* (Ib). — Die Suspension von 800 g (3.8 Mol) feingepulvertem *2-Brom-indanol-(1)* und einer *Natriummethylat*-Lösung aus 92 g (4 g-Atom) Natrium in 2.4 l Methanol wird 8 Stdn., zweckmäßig unter Stickstoff, gekocht. Anschließend werden 1.4 l Methanol abdestilliert. Nach Aufnehmen in Äther und üblicher Reinigung erfolgt

<sup>39)</sup> P. FRIEDLÄNDER, W. HERZOG und G. v. VOSS, Ber. dtsh. chem. Ges. **55**, 1591 (1922).

<sup>40)</sup> Über Alkylozzwischenstufen bei Aldehydkondensationen vgl. W. SCHROTH und W. TREIBS, Liebigs Ann. Chem. **639**, 214 (1960), nachstehend.

<sup>41)</sup> C. MANNICH und H. DAVIDSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. **69**, 2106 (1936); vgl. G. WITTIG und H. BLUMENTHAL, ebenda **60**, 1085 (1927).

<sup>42)</sup> Modifikation des auf F. HEUSLER und H. SCHIEFFER<sup>9)</sup> zurückgehenden Verfahrens.

Fraktionierung des Ätherrückstandes. Leicht viskoses, farbloses Öl, das gut auf Vorrat gehalten werden kann. Ausbeute etwa 90% d. Th., Sdp.<sub>11</sub> 146–148°, Sdp.<sub>1</sub> 104°.

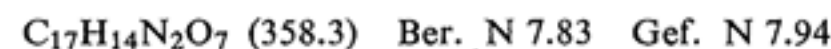
*Indanon-(2) (A)*. — In einem für Wasserdampfdestillation ausgerüsteten Dreihalskolben sind 200 ccm 40-proz. Schwefelsäure (oder Phosphorsäure) vorgelegt. Während man überhitzten Wasserdampf kräftig durchleitet, wird das *1-Methoxy-indanol-(2)* langsam zuge- tropft und das gebildete Indanon-(2) sofort übergetrieben. Über einen zweiten Tropftrichter ist die Säurekonzentration jeweils zu korrigieren. Bei Kühlung und unter Stickstoff läßt sich das Indanon-(2) längere Zeit unzersetzt aufbewahren. Schmp. 58°. Weiße Nadeln (aus Wasser/ Methanol oder tiefsiedendem Petroläther). Ausbeute 85–90% d. Th.

*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Gelbe Prismen (aus Chlorbenzol), Schmp. 211–212°.

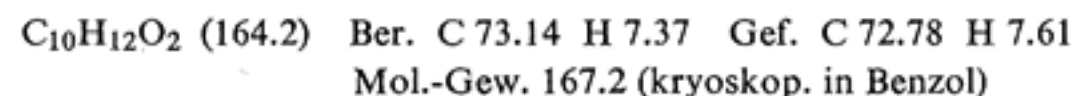
*Methanolisch-alkalische Behandlung des 2-Brom-indanols-(1)*: 53 g *Ia* versetzt man mit 15.6 g KOH in 370 ccm Methanol (zweckmäßig unter Stickstoff). Man erhält 1) nach 5 Stunden: 90% *Indenoxyd* (II), Sdp.<sub>13</sub> 102°,  $n_D^{20} = 1.5630$ ; 2) nach 15 Minuten langem Sieden: 40% *Indenoxyd*, 40% *1-Methoxy-indanol-(2)* (Ib), Sdp.<sub>12</sub> 148°,  $n_D^{20} = 1.5488$ . Das *1-Methoxy-indanol-(2)* kristallisierte auch nach längerer Tiefkühlung oder Animpfen mit seinem Iso- meren Id nicht.

*Methanolyse des Indenoxys*: a) *Indenoxyd* wurde 7 Stdn. mit Methanol gekocht: 7% *1-Methoxy-indanol-(2)* (Ib). — b) 0.1 Mol *Indenoxyd* wurde mit einer Lösung von 1 g Na- trium in 100 ccm Methanol 3 Stdn. unter Stickstoff gekocht: 75% *1-Methoxy-indanol-(2)* (Ib).

*3.5-Dinitro-benzoat*: Aus Aceton kurze Prismen, Schmp. 154.5°.



*2-Methoxy-indanol-(1) (Id)*. — a) 12.2 g *2-Methoxy-indanon-(1)* (IIIc), 80 ccm Äther und 14 g eines Kupfer/Chromoxyd-Katalysators wurden in einem 300 ccm fassenden Schüttel- autoklaven bei einem Anfangsdruck von 107 at  $H_2$  hydriert. Im Laufe von 2 Stdn. wurde auf 130° aufgeheizt und diese Temperatur noch 30 Min. eingehalten. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbliebene Rückstand wurde fraktioniert. Das Indanol Id destillierte in 50-proz. Ausbeute zwischen 90 und 101°/0.45 Torr. Das nach Anreiben erstarrte Material lieferte aus Petroläther (Sdp. 40–60°) watteartig zusammengeballte, haarfeine Nadeln; gut löslich in Benzol, Toluol und Essigester. Schmp. 63–63.5°. Gibt nach kurzem Kochen mit 35-proz. Schwefelsäure Indanon-(2).



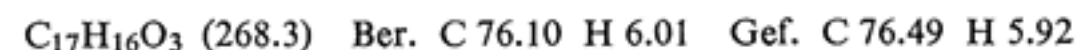
b) Zu 4 g *Lithiumalanat* in 30 ccm Äther wurden unter Außenkühlung und Rühren 12.2 g *Keton IIIc* in 100 ccm Äther während 75 Min. zugetropft. Nach 2 Stdn. wurde mit Essig- ester zerlegt, verd. Salzsäure zugegeben und ausgeäthert. Nach Fraktionierung des Äther- rückstandes Ausbeute ca. 40% d. Th. Identisch mit dem unter a) beschriebenen Präparat.

*3.5-Dinitro-benzoat* (Pyridin/Benzol): Langgestreckte Nadeln, Schmp. 147.5–148°. Starke Depression mit dem Dinitrobenzoat des Isomeren Ib.



*O-Benzoyl-1-methoxy-indanol-(2) (Ic)*. — Zu 41 g *1-Methoxy-indanol-(2)*, 280 ccm Benzol und 58 ccm Pyridin wurden unter Rühren und Eiskühlung 56 ccm frisch dest. Benzoylchlorid

getropft, unter Stickstoff 14 Stdn. sich selbst überlassen, dann 1 Stde. gekocht, i. Vak. einge-engt, in Äther aufgenommen und fraktioniert. Zähflüssiges, farbloses Öl. Sdp.<sub>0.5</sub> 164°, Sdp.<sub>16</sub> 224°;  $n_D^{20} = 1.5672$ .

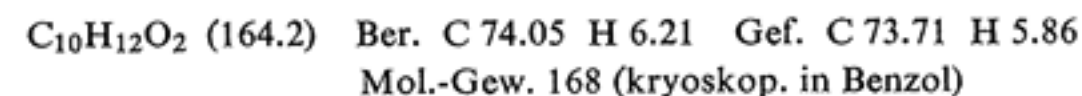


Nach alkalischer Hydrolyse und anschließender Säurebehandlung erhält man *Indanon-(2)*. *Pyrolyse zu Indanon-(1)*: Bei einer Badtemperatur von 340–370° ging (Destillationstem- peratur 260–270°) das Spaltungsprodukt über, das durch Aufnehmen in Petroläther von Benzoesäure weitgehend befreit wurde. Die höhersiedenden Anteile (Sdp.<sub>0.15</sub> 120°) pyroly- sierte man erneut. Insgesamt konnten 81% d. Th. an Benzoesäure isoliert werden. Die Petrol- ätherextrakte wurden gründlich mit Wasser gewaschen und über eine kleine Kolonne fra- ktioniert. Die Hauptfraktion (Sdp.<sub>0.2</sub> 59–60°) stellte im wesentlichen Indanon-(1) dar. Schmp. und Misch-Schmp. 40°.

*O-Benzoyl-2-methoxy-indanol-(1) (Ie)*. — Aus 1.25 g *Indanol Id* und 4 ccm Benzoylchlorid in 17 ccm Benzol und 3.6 ccm Pyridin, wie für Ic beschrieben. Hauptfraktion: Sdp.<sub>5</sub> 170°. Schwach gelbes, viskoses Öl.  $n_D^{20} = 1.5749$ . Mol.-Gew. ber. 268.3, gef. 273.4 (kryoskopisch in Benzol).

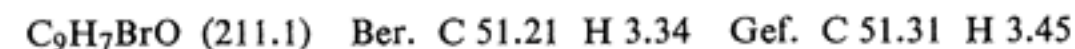
*Pyrolyse zu Indanon-(2)*: 1.4 g Ie wurden bei 340–390° (Badtemperatur) unter reichlicher Benzoesäure-Abscheidung gespalten. Das erstarrte Destillat wurde mit etwas Wasser auf- gekocht, ausgeäthert, gewaschen. Der Ätherrückstand (zähes Öl) bildete sofort und in der Kälte das gelbe 2.4-Dinitro-phenylhydrazon des Indanons-(2) in guter Ausbeute [*Indanon-(1)*, das sich schon durch die rote Farbe seines Dinitrophenylhydrazons bemerkbar machen müßte, war nicht festzustellen]. Schmp. und Misch-Schmp. 209–210°.

*2-Methoxy-indanon-(1) (IIIc)*. — Bromindanon IIIa durch Bromierung von Indanon-(1)<sup>35)</sup> oder durch Oxydation von 2-Brom-indanol-(1)<sup>15)</sup>. — Aus IIIa nach ISHIWARA<sup>22)</sup> *2-Acetoxy-indanon-(1) (IIIb)*. Ausgehend von 400 g IIIa, erschöpfende Ätherextraktion, Ausbeute 75% d. Th. — 26 g *2-Acetoxy-indanon-(1)* und 350 ccm 3-proz. methanol. Chlorwasserstoff wur- den 90 Min. gekocht. Der nach Abziehen des Methanols verbliebene Rückstand ergab nach Destillation das *Methoxyindanon IIIc* in etwa 90-proz. Ausbeute. IR-Spektrum: kräftige C=O-Frequenz bei 1720  $cm^{-1}$ ; OH-Absorption kaum erkennbar.



*2.4-Dinitro-phenylhydrazon*: Orangegelbe Blättchen (aus Dioxan). Schmp. 253.5°, identisch mit dem nach F. RAMIREZ und A. F. KIRBY<sup>34)</sup> durch Methanolyse des 2-Brom-indanon- (1)-dinitrophenylhydrazons gewonnenen Präparat.

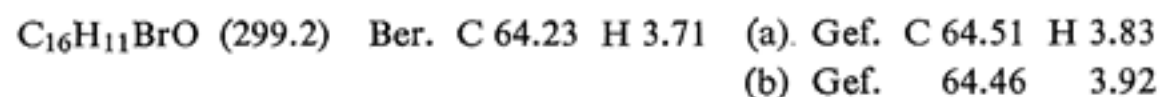
*3-Brom-indanon-(1) (IVa)*. — 5.3 g *Indanon-(1)*, 69 g *N-Brom-succinimid* und 50 mg Benzoylperoxyd in 45 ccm  $CCl_4$  wurden etwa 80 Min. gekocht. Schwach gelbliche, derbe Prismen (aus Cyclohexan), Schmp. 54°, Ausbeute 65% d. Th. [Bei Chromatographie über  $Al_2O_3$  in Cyclohexan/Benzol fiel im Zwischenlauf ein geringer Anteil eines gelben, intensiv schleimhautreizenden Öls an, das möglicherweise das 2-Brom-indanon-(1) (IIIa) enthielt.] Das reine 3-Bromketon IVa war im Gegensatz zum isomeren 2-Brom-Derivat nicht sonderlich schleimhautreizend.



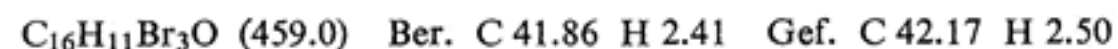
Analog wird aus 13.3 g Indanon-(2), 17.8 g *N*-Brom-succinimid, 500 mg Benzoylperoxyd und 100 ccm CCl<sub>4</sub> bei 1/2stdg. Kochen das leicht zersetzliche *1*-Brom-indanon-(2)<sup>43)</sup> erhalten.

*3*-Brom-2-benzyliden-indanon-(1) (IVb). — a) aus IVa: In 4.6 g IVa und 5.7 g frisch dest. Benzaldehyd wurden bei -15° 1.5 g Chlorwasserstoff in mäßigem Strome eingeleitet. Das gelbe, zähflüssige Öl erstarrte nach einigen Stunden. Nach Aufnahme in Äther wurde mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Der Ätherrückstand lieferte gelblichweiße Prismen (aus Cyclohexan). Schmp. 115–116°.

b) 11 g *2*-Benzyliden-indanon-(1) (IVc), 8.9 g *N*-Brom-succinimid und 25 mg Benzoylperoxyd in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden wie unter IVa behandelt. Schmp. und Misch-Schmp. 115–116°.

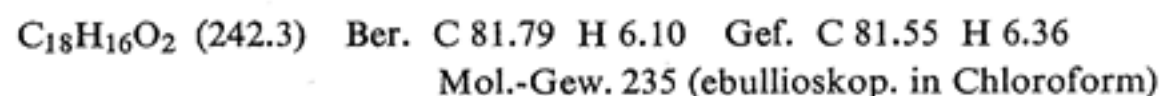


Die nach a) und b) gewonnenen Präparate geben identische *Dibrom-Addukte*: 2.9 g IVb und 2.4 g Brom wurden in 30 ccm Chloroform zunächst 4 Stdn. bei Zimmertemperatur, dann 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Aus Cyclohexan feine, weiße Nadelchen. Schmp. 173° (Zers.).



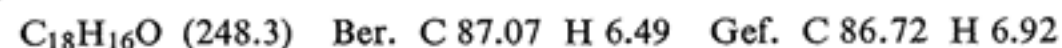
Die *Selbstkondensation des Indanons-(2) zu Anhydro-bis-indanon*<sup>9)</sup> (Va) ist am vorteilhaftesten mittels Natriummethylats in methanol. Lösung durchzuführen (Ausbeuten bis zu 99% d. Th.). Fast farblose Kristalle mit schwach grünlichem Oberflächenglanz; Schmp. 178° (aus Benzol); schwer löslich in Äthanol und Petroläther.

*1*-[*2*-Hydroxy-indanyl-(2)]-indanon-(2) (Vc). — 5.3 g Indanon-(2) wurden in 15 ccm methanol. Ammoniak rasch gelöst; die alsbald einsetzende Kristallisation wurde durch Tiefkühlung vervollständigt (Ausbeute 90% d. Th.). Aus Methanol weiße, derbe Platten; aus Chloroform, worin zunächst vollständige Lösung erfolgte, nach einigen Minuten bis Stunden feine Nadeln. Beide Formen schmolzen bei 147.5–148.5°.



Im IR-Spektrum scharfe, intensive OH-Banden bei 3505 cm<sup>-1</sup>, die Wasserstoffbrückenbindungen weitgehend ausschließen. Beim Erhitzen mit Ameisensäure erfolgt Bildung des Anhydro-bis-indanons.

*1*-[Indanyl-(2)]-indanon-(2) (Vb). — 17.4 g Anhydro-bis-indanon (Va) in 300 ccm Methanol wurden mit 1.2 g Palladium/Tierkohle (10-proz.) bei 840 Torr Wasserstoffdruck und 45° magnetisch gerührt. Nach 40 Stdn. war die Hydrierung beendet. Feine Prismen (aus Petroläther), Schmp. 70°.



*2,4*-Dinitro-phenylhydrazon: Gelbe Kristalle, Schmp. 210°.

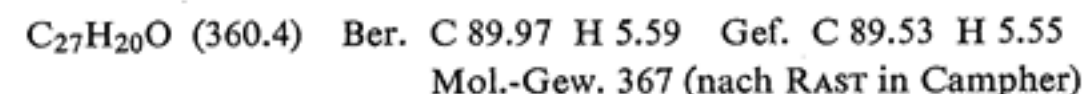
Selbstkondensation von Vb war trotz halbstündigem Kochen mit methanolischer Natriummethylat-Lösung nicht zu erwirken.

*1,3*-Dicinnamyliden-indanon-(2). — Aus 5.2 g Indanon-(2) und 10.4 g Zimtaldehyd in 30 ccm Eisessig und 1 ccm 25-proz. Salzsäure. Leuchtend gelbe Nadeln (aus Essigester), Schmp. 194°. Ausbeute 60% d. Th.

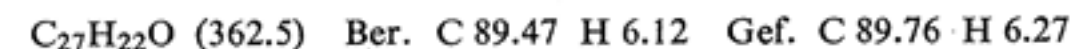


Auf analoge Weise war im Molverhältnis 1:1 keine Mono-, sondern ebenfalls nur (in geringerer Ausbeute) die Dicinnamylidenverbindung erhältlich.

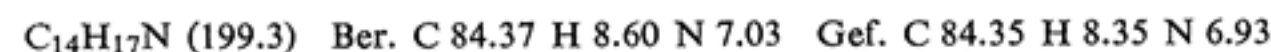
*1*-Cinnamyliden-3-[indanyliden-(2)]-indanon-(2). — Mit der stöchiometrischen Menge Zimtaldehyd aus Anhydro-bis-indanon (Va) in äthanol. Kalilauge (unter Stickstoff). Zitronengelbe Nadeln (aus Toluol), Schmp. 236–237°.



*1*-Cinnamyliden-3-[indanyl-(2)]-indanon-(2). — Zu 4.1 g Vb und 2.3 g Zimtaldehyd in 55 ccm Methanol gab man allmählich 25 Tropfen 20-proz. methanol. Kalilauge. Das sich sofort abscheidende gelbe Öl wurde nach einigen Stunden mehrfach mit Äthanol gespült, mit Petroläther überschichtet und das nach einer Woche gebildete Kristallinat, von öligen Bestandteilen befreit, aus Benzol umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle, Schmp. 146–147°.



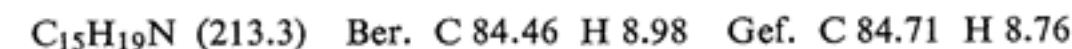
*2*-Piperidino-inden (VIb). — Das nach Zugabe von 30 ccm Piperidin zu 26.4 g Indanon-(2) in 300 ccm Methanol (unter Stickstoff) sich abscheidende Kristallinat wurde nach einer Stunde abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Farblose Schuppen, Schmp. 102°.



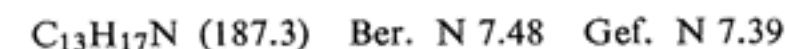
Mol.-Gew. 196.1 (kryoskop. in Benzol)

Die Verbindung ist säurelöslich; sie bildet ein unbeständiges Hydrochlorid, ein Pikrat, schwarzes Trinitrobenzolat und Methosalz. In basischer Lösung oxydiert Luftsauerstoff rasch zu tieffarbigen Produkten. VIb läßt sich leicht in die Ausgangskomponenten hydrolysieren und gibt in phosphorsaurer Lösung sofort das Dinitrophenylhydrazon des Indanons-(2).

*2*-Hexamethylenimino-inden (VIc). — 8 g Hexamethylenimin-hydrochlorid und 5.5 g Indanon-(2) wurden in 120 ccm Methanol bei 30° bis zur vollständigen Ausscheidung mit Ammoniakgas behandelt. Farblose Schuppen (aus Aceton). Schmp. 106°.



*2*-Diäthylamino-inden (VI d). — 9.7 g Indanon-(2), 10 g wasserfreies Kaliumcarbonat und 30 ccm frisch dest. Diäthylamin wurden unter Stickstoff 2 1/2 Stdn. gekocht. Der nach Entfernen des Kaliumcarbonats und Abtreiben des überschüssigen Diäthylamins verbliebene Rückstand wurde fraktioniert. Die bei 172–176°/12 Torr übergehende Fraktion erstarrte und wurde über das Hydrochlorid oder durch Kristallisation aus Methanol gereinigt. Weiße Blättchen vom Schmp. 30°, die sich an der Luft dunkel färben.



<sup>43)</sup> N. A. CREETH und J. F. THORPE, J. chem. Soc. [London] 93, 1507 (1908).