

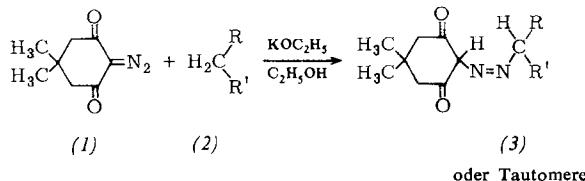
Azokupplung von α -Diazo- β -diketonen mit nicht-phenolischen Methylenverbindungen

Von Dr. M. Regitz und cand. chem. D. Stadler

Institut für organische Chemie
der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

Vor einiger Zeit berichtete *Severin* [1] über die Azokupplung des 2-Diazodimedons (1) mit besonders reaktionsfähigen Phenolen wie Phloroglucin; die erhaltenen, meist amorphen Farbstoffe ließen sich nur schwer reinigen [2].

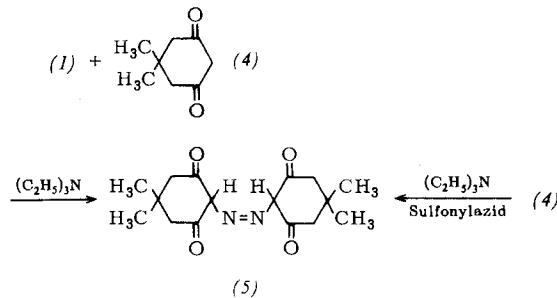
Wir fanden, daß man mit nicht-phenolischen aktiven Methylenverbindungen gut kristallisierende rein aliphatische Azoverbindungen (3) erhält, wenn man (1) oder andere α -Diazo- β -diketone, wie 2-Diazoindan-1,3-dion und 2-Diazo-peri-naphthindan-1,3-dion, mit der Methylenkomponente (2) und Kaliummethylat in Äthanol umsetzt.



(2)	Fp [°C]	(3) Farbe	λ_{max} [mμ]	ϵ [a]
Indan-1,3-dion	196	braun-violett	446 246	26500 25300
Malonsäure-diäthylester	114–116	gelb	376 293	16800 7800
Benzoylessigsäure-äthylester	96	orange-braun	392 287	15200 10700
Cyanessigsäure-äthylester	131	gelb	384 290	18450 6850
Benzyl- β -naphthyl-keton	141	gelb-orange	384 295	12300 16300
1-Phenyl-3-methylpyrazol-5-on	185	rot	245 416	20400 21200

[a] In In^+ -Methylenchlorid.

Symmetrische aliphatische Azoverbindungen wie das orangefarbene α,α' -Azodimedon (5) erhält man durch Kuppeln von (1) mit Dimedon (4). Da aber (1) aus (4) durch Diazogruppenübertragung mit Sulfonylaziden im basischen Medium zugänglich ist [3] und unter den gleichen Bedingungen



mit (4) kuppelt, kann (5) auch direkt aus Dimedon mit der halbmolaren Menge Sulfonylazid (unter Zusatz von Triäthylamin als Base) in Äthanol erhalten werden [4].

Analog reagieren Dihydroresorcin, 5,5-spiro-Pentamethylen-cyclohexan-1,3-dion und 6,6-spiro-Pentamethylenpyran-2,4-dion.

Eingegangen am 29. Juli 1964 [Z 818]

[1] Th. Severin, Angew. Chem. 70, 745 (1958).

[2] B. Eistert, D. Greiber u. J. Caspari, Liebigs Ann. Chem. 659, 72, (1962).

[3] M. Regitz, Liebigs Ann. Chem. 1964 (im Druck); vgl. auch M. Regitz u. G. Heck, Chem. Ber. 97, 1482 (1964).

[4] Analoge Darstellung aromatischer Azoverbindungen: J. M. Tedder u. B. Webster, J. chem. Soc. (London) 1960, 4417; W. Pelz, U.S.-Pat. 2950273 (23. Aug. 1960); Chem. Abstr. 55, 2116 i (1961).

Synthese von 3(5)-Amino-pyrazol und 1-Alkyl-5-amino-pyrazolen [1]

Von Dr. H. Dorn, Prof. Dr. G. Hilgetag und Dipl.-Chem. A. Zubek

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Adlershof

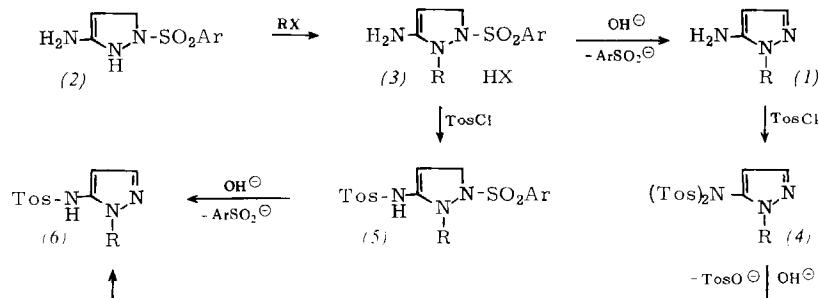
1-Alkylsubstituierte 5-Amino-pyrazole (1), R = Alkyl, waren bisher nur durch Verseifung und Decarboxylierung von 1-substituierten 5-Amino-4-äthoxycarbonyl-pyrazolen zugänglich, die sich aus Äthoxymethylen-cyanessigester und Alkylhydrazinen bilden [2].

Ein neuer Syntheseweg zu (1), R = Alkyl, ergab sich, als wir aus Monoaryl sulfonyl-Derivaten (2) des aus Hydrazin und Acrylnitril in Wasser leicht zugänglichen 3-Amino- Δ^3 -pyrazolins mit Alkylierungsmitteln, besonders gut mit Tosyl-estern in Dimethylformamid, in sehr guter Ausbeute Salze von 1-Alkyl-2-arylsulfonyl-5-amino- Δ^4 -pyrazolinen (3) erhielten:

Ar	R	X	Fp [°C]
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	TosO-	206,5–207,5
p-Cl-C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	TosO-	200–201
C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	TosO-	188,5–190
p-H ₃ C-C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	TosO-	175–176

Die milde, bereits mit basischen Austauschern erzielbare alkalische Spaltung der Salze (3) liefert ein Mol Sulfinit und 1-substituierte 5-Amino-pyrazole (1). Entsprechend ergibt die Eliminierung von 1 Mol Sulfinit aus den Monoaryl sulfonyl-Derivaten (2), die aus 3-Amino- Δ^3 -pyrazolin und Sulfochloriden in Methylenchlorid mit Triäthylamin oder besser in Wasser unter Zusatz von Alkalihydrogencarbonat in ausgezeichneten Ausbeuten erhältlich sind [(2), Ar = C₆H₅: Fp = 167–168 °C; Ar = p-Cl-C₆H₄: Fp = 161–163 °C; Ar = p-H₃C-C₆H₄: Fp = 185–186 °C], nahezu quantitativ das bisher schwer zugängliche [3, 4] 3(5)-Amino-pyrazol (1), R = H, Kp = 155–157 °C/12 Torr, Fp = 36–38 °C.

1-Methyl-5-amino-pyrazol (1), R = CH₃, Kp = 127 °C/12 Torr, Fp = 71–72 °C, läßt sich zu (4), R = CH₃, Fp = 188–190 °C, tosylieren, dessen Struktur IR-spektroskopisch durch die Lage von $\nu(\text{SO}_2)$ [5] sowie durch die Synthese zu (4) analoger Derivate von (1) mit zwei verschiedenen ArSO₂-Resten gesichert ist. Die Salze (3) ergeben mit Tosylchlorid in sehr guter Ausbeute 1-Alkyl-2-arylsulfonyl-5-(p-toluol-



sulfamido)- Δ^4 -pyrazoline (5), Ar = p-H₃C-C₆H₄, R = CH₃, Fp = 189–190 °C, die analog (3) 1 Mol Sulfinat abspalten. Die Struktur von (2) und (3) ist dadurch bewiesen, daß die alkalische Spaltung von (4), R = CH₃, und (5), R = CH₃, das gleiche 1-Methyl-5-(p-toluolsulfamido)-pyrazol (6), R = CH₃, Fp = 151,5–152,5 °C, ergibt.

Eingegangen am 31. August 1964 [Z 835]

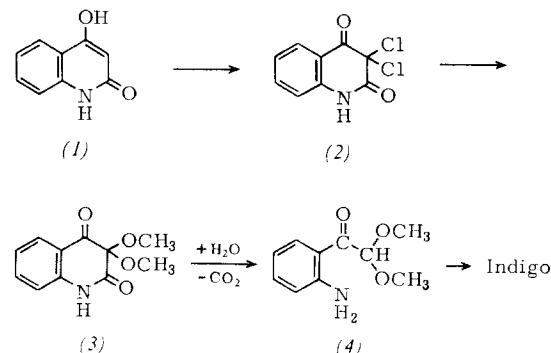
- [1] Redox-Spaltung von Sulfonamiden, 1. Mitteilung.
- [2] P. Schmidt, K. Eichenberger, M. Wilhelm u. J. Druey, Helv. chim. Acta 42, 349, 763 (1959).
- [3] L. Knorr, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 3522 (1904); H. Reimlinger, A. van Overstraeten u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 94, 1036 (1961).
- [4] P. Schmidt u. J. Druey, Helv. chim. Acta 39, 986 (1956).
- [5] H. Dorn, G. Hilgetag u. A. Rieche, Angew. Chem. 73, 567 (1961).

Eine neue Indigosynthese

Von Prof. Dr. E. Ziegler und Dr. Th. Kappe

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie
der Universität Graz (Österreich)

Wir haben gefunden [1], daß Indigo in ausgezeichneter Ausbeute und Reinheit aus 4-Hydroxycarbostyrol (1) zugänglich ist. Das Ausgangsmaterial erhält man aus Malonsäuredianilid durch Verschmelzen mit NaCl/AlCl₃ bei 240–250 °C [1] (Ausbeute: 90–93 %).



Die Chloratome der praktisch quantitativ aus (1) entstehenden Dichlorverbindung (2) [2] lassen sich bei 50 °C leicht mit 2 Mol Natriummethylat in methanolischer Lösung gegen Methoxygruppen austauschen. Das Ketal (3), Fp = 164 bis 165 °C, bildet sich mit 93 % Ausbeute. Alkalische Hydrolyse (1 Std. in 2 N NaOH unter Rückfluß erhitzt) ergibt unter Aufspaltung des Ringes und gleichzeitiger Decarboxylierung das Dimethylacetal (4), Fp = 100–102,5 °C, in 92 % Ausbeute. Dieses bildet beim Behandeln mit verdünnter Säure rasch über das nicht faßbare o-Aminophenylglyoxal quantitativ Indigo.

Aus der Dichlorverbindung (2) kann man Indigo in 90 % Ausbeute auch in einem Zuge und im selben Gefäß synthetisieren, wenn man nacheinander methanolische Natrium-methylatlösung (10 min), 2 N NaOH (60 min) und verd. Mineralsäure einwirken läßt.

Der Vorteil dieses neuen Verfahrens liegt vor allem darin, daß an Stelle von (1) verschiedenartig substituierte 4-Hydroxycarbostyre, ferner die cyclischen Malonylverbindungen des Naphthylamins, 6-Aminocumarins, 9-Aminophenanthrens, 1,2,3,4-Tetrahydrochinolins usw. eingesetzt werden können. Aus Benzidin oder 1,2,3,4-Tetrahydrochinolin erhält man höhermolekulare Indigoide, bei deren Synthese die oben angeführte Reaktionsfolge zweimal durchlaufen wird.

Eingegangen am 5. Oktober 1964 [Z 839]

[1] Th. Kappe, Dissertation, Universität Graz, 1961. Die Untersuchungen wurde von der J. R. Geigy AG., Basel, unterstützt, wofür wir danken.

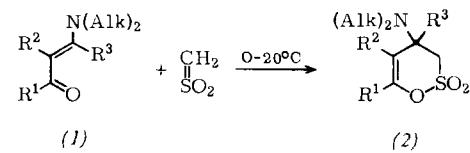
[2] E. Ziegler, R. Salvador u. Th. Kappe, Mh. Chem. 93, 1376 (1962).

Sulfen als Dienophil

Von Priv.-Doz. Dr. G. Opitz und Dipl.-Chem. E. Tempel

Chemisches Institut der Universität Tübingen

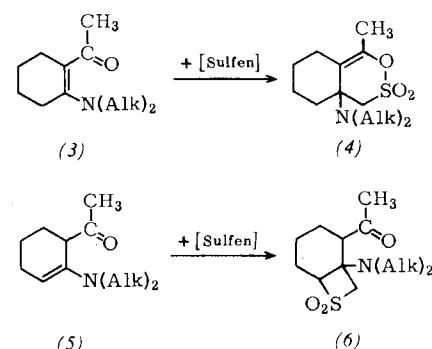
Das aus Methansulfoxchlorid durch HCl-Entzug mit Triäthylamin intermediär entstehende Sulfen CH₂=SO₂ [1, 2] reagiert mit vinylogen Carbonamiden des Typs (1) im Sinne einer Dien-Synthese zu ungesättigten β -Amino- δ -sultonen (2). Diese zeigen im IR-Spektrum eine schwache bis mittelstarke Olefinbande bei 1674–1682 cm⁻¹ und Sulfonsäureester-Banden bei 1360 und 1150 cm⁻¹. Der Ringschluß entspricht der Bildung von α -Pyronen aus vinylogen Carbonamiden und Keten [3].



	R ¹	R ²	R ³	N(Alk) ₂
a	CH ₃	CH ₃	H	Piperidino
b	CH(CH ₃) ₂	H	H	Pyrrolidino
c	CH ₃	H	CH ₃	Dimethylamino

1-Piperidino-2-methylbut-1-en-3-on (1a) liefert mit Mesylchlorid in Gegenwart von Triäthylamin in Äther bei Raumtemperatur 80 % des β -Aminosultons (2a), farblose Kristalle, Fp = 108–109 °C (aus Methanol). Analog erhält man mit 1-Pyrrolidino-4-methylpent-1-en-3-on (1b) 75 % des β -Aminosultons (2b), Fp = 94–95 °C. Die trisubstituierte Äthylenbindung ergibt im IR-Spektrum eine verstärkte C=C-Valenzschwingung bei 1681 cm⁻¹ und eine schwache =CH-Bande bei 3070 cm⁻¹. Das Enamin (1c) aus Acetylaceton und Dimethylamin liefert nur 7 % des β -Aminosultons (2c), Fp = 91–92 °C.

Mit Hilfe der neuen Diels-Alder-Reaktion und der Bildung von β -Aminotrimethylsulfonen [1] aus einfachen Enaminen und Mesylchlorid/Triäthylamin läßt sich zeigen, daß bei der Acylierung von 1-Dialkylaminocyclohexen mit Acetylchlorid/Triäthylamin Gemische aus den vinylogen Carbonamiden (3) und den unkonjugierten Isomeren (5) entstehen.



Mit Mesylchlorid/Triäthylamin erhält man aus (3) + (5), N(Alk)₂ = Pyrrolidino, 32 % (4), Fp = 80–82 °C, und 8 % (6), Fp = 133–134 °C, aus (3) + (5), N(Alk)₂ = Piperidino, 9 % (4), Fp = 108–109 °C, und 57 % (6), Fp = 118–119 °C, und aus (3) + (5), N(Alk)₂ = Morpholino, 5 % (4), Fp = 153–155 °C, und 66 % (6), Fp = 123–124 °C. IR-spektroskopisch sind die β -Aminotrimethylsulfon-Derivate (6) an der starken Ketonbande leicht zu erkennen.

Eingegangen am 6. Oktober 1964 [Z 836]

[1] G. Opitz u. H. Adolph, Angew. Chem. 74, 77 (1962).

[2] G. Opitz u. K. Fischer, Z. Naturforschg. 18b, 775 (1963).

[3] A. Berchtold, G. R. Harvey u. G. E. Wilson jr., J. org. Chemistry 26, 4776 (1961).