

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, I. 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).

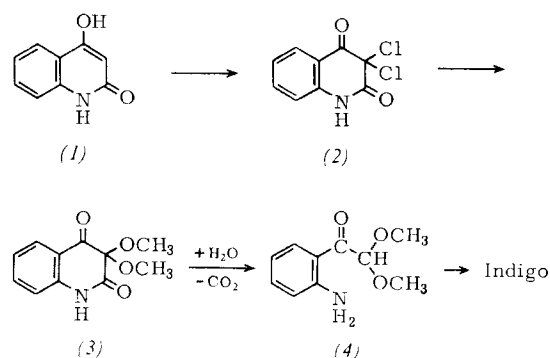
[5] H. Dorn, G. Hilgetag u. A. Rieche, Angew. Chem. 73, 567 (1961).

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-Hydroxycarbostyryl (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 Methoxylgruppen 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 Natriummethylatlösung (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-Hydroxycarbostyryle, 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-Tetrahydrochinoxalin 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.

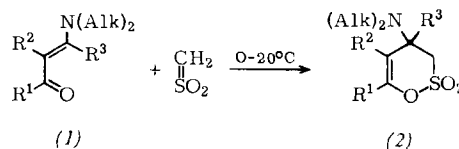
[2] E. Ziegler, R. Salvador u. Th. Kappe, Mh. Chem. 93, 1376 (1962).

Sulfen als Dienophil

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

Chemisches Institut der Universität Tübingen

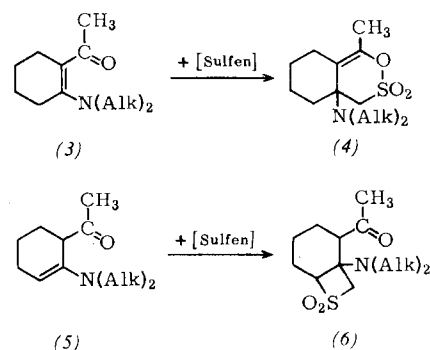
Das aus Methansulfochlorid durch HCl-Entzug mit Triäthylamin intermediär entstehende Sulfen CH₂=SO₂ [1, 2] reagiert mit vinylogenen Carbonsäureamiden des Typs (1) im Sinne einer Dien-Synthese zu ungesättigten β -Amino- δ -sultononen (2). Diese zeigen im IR-Spektrum eine schwache bis mittelstarke Olefinbande bei 1674–1682 cm⁻¹ und Sulfonsäureester-Banden bei 1360 und 1150 cm⁻¹. Der Ringschluß entspricht der Bildung von α -Pyronen aus vinylogenen 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 -Aminosultonons (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 -Aminosultonons (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 -Aminosultonons (2c), Fp = 91–92 °C.

Mit Hilfe der neuen Diels-Alder-Reaktion und der Bildung von β -Aminotrimethylensulfonen [1] aus einfachen Enaminen und Mesylchlorid/Triäthylamin läßt sich zeigen, daß bei der Acylierung von 1-Dialkylaminocyclohexen mit Acetylchlorid/Triäthylamin Gemische aus den vinylogenen 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 -Aminotrimethylensulfon-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. Naturforsch. 18b, 775 (1963).

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