

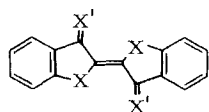
- [200] W. Kirmes u. L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* 625, 34 (1959).
 [201] H. Meier u. E. Voigt, unveröffentlicht.
 [202] G. Lowe u. J. Parker, *Chem. Commun.* 1971, 1135; R. A. Franich, G. Lowe u. J. Parker, *J. S. Perkin I* 1972, 2034.
 [203] B. Eistert, *Chem. Ber.* 68, 208 (1935); vgl. auch A. L. Wilds, N. F. Woolsey, J. van den Berghe u. C. H. Winestock, *Tetrahedron Lett.* 1965, 4841.
 [204] U. Mazzucato, G. Canzso u. A. Foffani, *Tetrahedron Lett.* 1963, 1525.
 [205] E. Fahr, *Chem. Ber.* 92, 398 (1959).
 [206] R. Huisgen, *Angew. Chem.* 67, 439 (1955).
 [207] U. Schöllkopf u. W. Rieber, *Chem. Ber.* 102, 488 (1969).
 [208] O. Tsuge, I. Shinkai u. M. Koga, *J. Org. Chem.* 36, 745 (1971).
 [209] W. Ried u. H. Mengler, *Liebigs Ann. Chem.* 678, 113 (1964).
 [210] W. Ried u. H. Mengler, *Fortschr. Chem. Forsch.* 5, 27 (1965), und dort zit. Lit. zur Stereospezifität der Olefinaddition; vgl. insbesondere G. Binsch, R. Huisgen u. H. König, *Chem. Ber.* 97, 2893 (1964).
 [211] R. Huisgen, G. Binsch u. L. Ghosez, *Chem. Ber.* 97, 2628 (1964).
 [212] K. Nakamura, S. Udagawa u. K. Honda, *Chem. Lett.* 1972, 763.
 [213] A. M. Trozzolo u. S. P. Fahrenholtz, *Abstr.* 151. Meeting Amer. Chem. Soc. 1966, K 23; A. M. Trozzolo, *Accounts Chem. Res.* 1, 329 (1968).
 [214] H. Meier, IV IUPAC Symp. Photochemistry 1972, 163.
 [215] A. Padwa u. R. Layton, *Tetrahedron Lett.* 1965, 2167.
 [216] D. O. Cowan et al., *J. Org. Chem.* 29, 1922 (1964).
 [217] M. Jones u. W. Ando, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2200 (1968).
 [218] M. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 2200 (1968).
 [219] F. Weygand et al., *Angew. Chem.* 73, 409 (1961).
 [220] E. J. Moriconi u. J. J. Murray, *J. Org. Chem.* 29, 3577 (1964).
 [221] H. Dworschok u. F. Weygand, *Chem. Ber.* 101, 289, 302 (1968).
 [222] M. J. S. Dewar u. C. A. Ramsden, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 688.
 [223] A. C. Hopkinson, *J. C. S. Perkin II* 1973, 794.
 [224] J. G. Csizmadia et al., *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 133 (1973).
 [225] C. Huggelt, R. T. Arnold u. T. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 3043 (1942).
 [226] V. Franzen, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 31 (1958).
 [227] I. G. Csizmadia, J. Foni u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 7360 (1968).
 [228] K.-P. Zeller, H. Meier, H. Kolshorn u. E. Müller, *Chem. Ber.* 105, 1875 (1972); vgl. auch [231].
 [228a] Z. Majerski u. C. S. Redvanly, *J. C. S. Chem. Comm.* 1972, 694.
 [229] D. E. Thronton, R. K. Gosavi u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 1768 (1970).
 [230] G. Frater u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 6654 (1970).
 [231] J. Fenwick, G. Frater, K. Ogi u. O. P. Strausz, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 124 (1973).
 [232] P. Heinrich u. H. Meier, vgl. auch [214].
 [232a] K. G. Nogai, Dissertation, Technische Universität Hannover 1972.
 [233] F. M. Dean u. A. Robertson, *J. Chem. Soc.* 1948, 1674.
 [234] J. F. Lane u. F. S. Wallis, *J. Org. Chem.* 6, 443 (1941).
 [235] K. J. Sax u. W. Bergmann, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 1910 (1955).
 [236] N. A. Preobraschenski, A. M. Poljakowa u. W. A. Preobraschenski, *Ber. Deut. Chem. Ges.* 68, 850 (1935).
 [237] J. F. Lane u. E. S. Wallis, *J. Org. Chem.* 6, 443 (1941).
 [238] J. F. Lane u. E. S. Wallis, *J. Amer. Chem. Soc.* 63, 1674 (1947).
 [239] K. B. Wiberg u. T. W. Hutton, *J. Amer. Chem. Soc.* 78, 1640 (1956).
 [240] C. D. Gutsche, *J. Amer. Chem. Soc.* 70, 4150 (1948).
 [241] F. V. Brutcher u. D. D. Rosenfeld, *J. Org. Chem.* 29, 3154 (1964).
 [242] J. F. Lane et al., *J. Org. Chem.* 5, 276 (1940).
 [243] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 749, 178 (1971).
 [244] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron* 28, 5831 (1972).
 [245] P. Kinson u. B. M. Trost, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1075.
 [246] D. C. de Jong, R. Y. Fossen, L. R. Dusoid u. M. P. Cava, *Org. Mass Spectrom.* 3, 31 (1970).
 [247] R. J. Mulder, A. M. van Leusen u. J. Stating, *Tetrahedron Lett.* 1967, 3057.
 [248] M. Regitz et al., *Tetrahedron Lett.* 1968, 3171.
 [249] W. Jugelt u. D. Schmidt, *Tetrahedron* 25, 5569 (1969).
 [250] B. M. Trost, *J. Amer. Chem. Soc.* 88, 1587 (1966); 89, 138 (1967).
 [251] E. J. Corey u. M. Chaykovsky, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 1640 (1964).
 [252] E. M. Burgess, R. Carithers u. L. McCullaugh, *J. Amer. Chem. Soc.* 90, 1923 (1968).
 [253] W. Kirmse u. L. Horner, *Liebigs Ann. Chem.* 614, 4 (1958).
 [254] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron Lett.* 1971, 537.
 [255] P. Krauss, K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Tetrahedron* 27, 5953.
 [256] K.-P. Zeller, H. Meier u. E. Müller, *Liebigs Ann. Chem.* 766, 32 (1972).
 [257] H. Meier u. I. Menzel, *Tetrahedron Lett.* 1972, 445.
 [258] H. Meier u. E. Voigt, *Tetrahedron* 28, 187 (1972).
 [259] H. Meier u. I. Menzel, *Chem. Commun.* 1971, 1059.

ZUSCHRIFTEN

„Indigo-diimin“ – ein Tautomeres mit unsymmetrischer Struktur^[1]

Von Hartmut Sieghold und Wolfgang Lüttke^[*]

Uns interessierte die Frage, wie die Lichtabsorption der Indigo-farbstoffe (1) durch Variation der Elektronenacceptorgruppen X' beeinflusst wird.

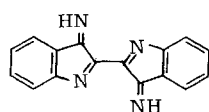


(1a), X = NH, X' = O

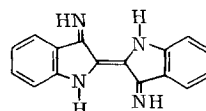
(1b), X = X' = NH[≡(2a)]

(1c), X = S, X' = NH

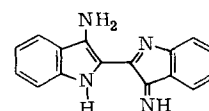
(1d), X = S, X' = O



(3)



(2a) [≡(1b)]



(2b)

Bei der spektroskopischen Charakterisierung von „Indigo-diimin“ (1b)^[2] ergab sich überraschend, daß die Substanz im festen Zustand, aber auch in Lösung nicht in der symmetrischen Form (2a), sondern in der tautomeren Form als 3-Amino-2-(3-imino-2-indoly)-1H-indol (2b) vorliegt.

Diese Strukturzuordnung beruht im wesentlichen auf einer genauen Analyse des IR-Spektrums (Tabelle 1):

1. Die größere Komplexität des Spektrums im Vergleich zu dem des symmetrisch gebauten Indigos (1a) zeigt das Fehlen eines Symmetriezentrums an.

2. Im IR-Spektrum des festen und des gelösten „Indigo-diimins“ treten jeweils vier NH-Valenzschwingungsfrequenzen auf.

[*] Dr. H. Sieghold und Prof. Dr. W. Lüttke
 Organisch-Chemisches Institut der Universität
 34 Göttingen, Windausweg 2

3. Eine partielle Deuterierung^[3] konnte sicherstellen, daß die Banden bei 3441 und 3388 cm⁻¹ zu einer primären Aminogruppe gehören (Auftreten einer neuen NH-Frequenz der NHD-Gruppe bei 3420 cm⁻¹).
4. Die Absorption bei 3227 cm⁻¹ muß der NH-Valenzschwingung der Ketiminogruppe in (2b) zugeschrieben werden^[4]. Zum Vergleich synthetisierten wir Dehydroindigo-diimin (3) (3219 cm⁻¹) sowie Thioindigo-diimin (1c)^[5] (3234 cm⁻¹).
5. Die verbleibende Bande bei 3286 cm⁻¹ ordnen wir der NH-Valenzschwingung im Indol-Ring von (2b) zu. (Zum Vergleich: ν_{NH} des Indigos (1a): 3268 cm⁻¹.)
6. Eine ¹⁵N-Markierung der exocyclischen Stickstoffatome führt zu unterschiedlichen Isotopieeffekten. Der Befund stützt die unter 3 bis 5 getroffene Zuordnung und beweist das Vorliegen von (2b). Der geringe Isotopieeffekt der Bande bei 3286 cm⁻¹ erklärt sich durch starke Kopplung dieser Valenzschwingung mit ¹⁵N—H-Schwingungen, die durch intra- oder intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung begünstigt wird.
7. Zwischen 1650 und 1500 cm⁻¹ treten im Vergleich zum Indigospektrum vier neue Banden auf, die auf komplexe Schwingungen des vinylogenen Amidinsystems NH₂—C=C—C=N— zurückgehen.

Tabelle 1. NH-Valenzschwingungsfrequenzen ν des 3-Amino-2-(3-imino-2-indolyl)-1H-indols (2b) im assoziierten und monomeren Zustand sowie Isotopieverschiebungen $\Delta\nu$ bei partieller Deuterierung und ¹⁵N-Markierung.

in KBr ν [cm ⁻¹]	in C ₂ Cl ₄ - Lsg. ν [cm ⁻¹]	D-Markierung [a] in KBr ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	¹⁵ N-Markierung [b] in KBr ν [cm ⁻¹]	$\Delta\nu$ [cm ⁻¹]	Zuordnung
3227	3258	2385	-842	3221	-6	$\nu_{\text{=NH}}$
3286	3305	2414	-872	3283	-3	$\nu_{\text{>NH}}$
3388	3395	2522 (3420)	-866	3382	-6	$\nu_{\text{s}}(\text{NH}_2)$ (ν_{NHD})
3441	3480	2573	-868	3432	-9	$\nu_{\text{as}}(\text{NH}_2)$

[a] Partielle Deuterierung der Aminogruppe.

[b] Markierung der exocyclischen Stickstoffatome.

Darüber hinaus liefert auch das ¹H-NMR-Spektrum Argumente für die unsymmetrische Struktur (2b).

Für die *symmetrischen* Indigofarbstoffe (1) fordert die Theorie^[6] (HMO- und PPP-Rechnungen) eine *hypsochrome* Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums bei einem Austausch der Carbonyl- (X' = O) gegen Ketiminogruppen (X' = NH). Diese Voraussage konnten wir am Beispiel des nicht tautomeriefähigen Thioindigos (1d) und des Thioindigo-diimins (1c) bestätigen: ihre langwelligen Banden (in CHCl₃) liegen bei 547 bzw. 518 nm^[6].

Weiterhin besagt die Theorie, daß die *unsymmetrische* Form stets *langwelliger* absorbiert als die *symmetrische*. Tatsächlich ist das Absorptionsmaximum von (2b) (in CHCl₃) gegenüber dem des Indigos (1a) um 13 nm nach längeren Wellenlängen – von 604 nm nach 617 nm – verlagert.

Alle physikalischen Daten zeigen also in Übereinstimmung mit den theoretischen Untersuchungen, daß das unsymmetrische Tautomere (2b) im festen Zustand und in Lösung die stabile Form ist.

Die Frage nach dem Stammchromophor dieses unsymmetrisch gebauten Farbstoffs soll einer weiteren Untersuchung vorbehalten bleiben.

Eingegangen am 29. Mai 1974, auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht.
[Z 58]

[1] Theoretische und spektroskopische Untersuchungen an Indigofarbstoffen, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: E. Wille u. W. Lüttke, Chem. Ber. 106, 3240 (1973).

[2] W. Madelung, Ber. Deut. Chem. Ges. 46, 2259 (1913); Liebigs Ann. Chem. 405, 58 (1914).

[3] A. G. Moritz, Spectrochim. Acta 18, 671 (1962); A. J. Boulton u. A. R. Katritzky, Tetrahedron 12, 51 (1961); N. Bacon, A. J. Boulton, R. T. C. Brownlee, A. R. Katritzky u. R. D. Topsom, J. Chem. Soc. 1965, 5230.

[4] R. Mathis-Noel, Ph. Puig u. P. Bourbon, C. R. Acad. Sci. C 264, 1252 (1967); G. Geiseler u. A. Jánosy, J. Mol. Struct. 11, 393 (1972); W. Kalus, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1963.

[5] K. Fries u. E. Hemmecke, Liebigs Ann. Chem. 470, 1 (1929).

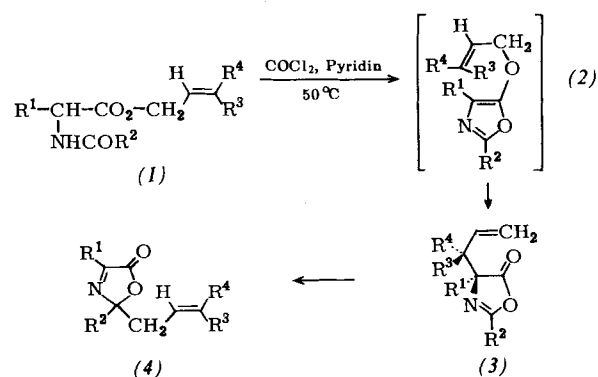
[6] H. Sieghold, Dissertation, Universität Göttingen 1973.

Hetero-Cope-Umlagerungen bei der Cyclisierung von N-Acylaminosäureallylestern und -propargylestern zu Oxazolin-5-onen^[**]

Von Börries Kübel, Gerhard Höfle und Wolfgang Steglich^[*]

N-Acylaminosäurealkylester gehen bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel in 5-Alkoxyoxazole über^[1,2]. Wie wir fanden, lagern sich die aus N-Acylaminosäureallylestern (1)^[3] entstehenden 5-Allyloxyoxazole (2) bereits unter den Darstellungsbedingungen in 4-Allyloxazolin-5-one (3) um. Zur Cyclisierung werden die Ester (1) und 3–6 mol Pyridin in Chloroform tropfenweise mit einer Lösung von 1.5 mol Phosgen in Toluol versetzt und nach halbstündigem Rühren bei 20°C

1–3 h auf 50–70°C erwärmt^[2]. Weniger bewährt hat sich P₂O₅ in Chloroform (6 h, Rückfluß)^[1], da hierbei säureempfindliche Allylreste abgespalten werden (Tabelle 1).



Aus den ¹H-NMR-Spektren von (3e) und (3f) ist ersichtlich, daß jeweils nur ein Diastereomer gebildet wird, im Einklang mit dem stereospezifischen Verlauf der Claisen-Umlagerung^[5]. Die aus 3,3-disubstituierten Allylestern erhaltenen 2-Oxazolin-5-one (3), R³, R⁴ ≠ H, gehen bei längerem Erwärmen unter erneuter Hetero-Cope-Umlagerung in 2-Allyl-3-oxazolin-5-one (4) über. Für die präparative Darstellung von (4) emp-

[*] Dr. B. Kübel, Dr. G. Höfle und Prof. Dr. W. Steglich
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

[**] Diese Arbeit wurde vom ERP-Sondervermögen unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen, danken wir für Ausgangsmaterialien.