

MANFRED REGITZ

Reaktionen aktiver Methylenverbindungen mit Aziden, V¹⁾Über ein α -Diazo- β -keto-sulfon

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität des Saarlandes, Saarbrücken

(Eingegangen am 2. Juli 1964)

2.3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid (III), für das eine ergiebige Synthese beschrieben wird, bildet mit *p*-Tosylazid das Hydrazon VIII. Beim Erwärmen in stark polaren, „basischen“ Lösungsmitteln wie Äthylenglykol, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid entkuppelt VIII zu dem α -Diazo- β -keto-sulfon IX und III. Einige Verkochungs- und Azo-Kupplungsreaktionen von IX mit *trans*-fixierten β -Diketonen zu Azoverbindungen werden beschrieben.

α -Diazo- β -keto-sulfone sind bisher nicht beschrieben. Versuche, einen Vertreter dieser Substanzklasse, nämlich das 2-Diazo-tetrahydro-thiopyranon-(3)-1.1-dioxid durch die übliche, bei α -Amino- β -diketonen zum Erfolg führende Diazotierung²⁾ darzustellen, scheiterten³⁾. Es wurde daher versucht, durch Diazogruppenübertragung zu α -Diazo- β -keto-sulfonen zu gelangen, zumal ja auch β -Dicarbonylverbindungen mit Sulfonsäureaziden⁴⁾ oder Azidiniumsalzen⁵⁾ glatt in ihre α -Diazoderivate umgewandelt werden können. Derartige Diazogruppen-Übertragungen haben in neuerer Zeit präparative Bedeutung erlangt, da sie die einstufige Synthese vieler aliphatischer Diazoverbindungen aus genügend CH-aciden Verbindungen gestatten⁶⁾. Im folgenden wird über die Darstellung des 2-Diazo-2.3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxids (IX) aus dem β -Ketosulfon III und einige charakteristische Umsetzungen berichtet⁷⁾.

Die bisher bekannten Synthesen von III sind zur Darstellung größerer Mengen ungeeignet; so führt die Umsetzung von Benzoylessigester mit rauchender Schwefelsäure⁸⁾ oder von Acetophenon mit Chlorsulfonsäure und anschließender Hydrolyse⁹⁾ nur in geringer Ausbeute zu III. Die Oxydation des 2.3-Dihydro-thionaphthenons-(3) mit Wasserstoffperoxid liefert

¹⁾ IV. Mitteil.: M. REGITZ, Tetrahedron Letters [London] 1964, 1403.

²⁾ Z. B. B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 92, 130 [1959]; B. EISTERT, G. BOCK, E. KOSCH und F. SPALINK, Chem. Ber. 93, 1451 [1960]; B. EISTERT, D. GREIBER und J. CASPARI, Liebigs Ann. Chem. 659, 64 [1962].

³⁾ B. EISTERT und M. REGITZ (Diplomarb. Univ. Saarbrücken 1960); die Konstitution des bei der Diazotierung entstehenden Produktes ist noch unbekannt.

^{4a)} M. REGITZ, Liebigs Ann. Chem. 676, 101 [1964]; ^{b)} M. REGITZ und G. HECK, Chem. Ber. 97, 1482 [1964].

⁵⁾ H. BALLI, Vortrag auf der Chemiedozenten-Tagung von 27. — 30. April 1964 in Freiburg; s. a. Angew. Chem. 76, 573 [1964]; Angew. Chem. internat. Edit. 3, 644 [1964].

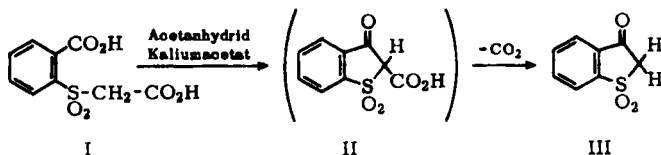
⁶⁾ Z. B. W. v. E. DOERING und C. H. DE PUY, J. Amer. chem. Soc. 75, 5955 [1953] für Diazo-cyclopentadien; F. KLAGES und K. BOTT, Chem. Ber. 97, 735 [1964] für α -Diazo- β -disulfone; M. REGITZ, Chem. Ber. 97, 2742 [1964] für Diazo-cyclohexadiene. Siehe auch l. c.¹⁾ und ⁴⁾.

⁷⁾ Teilweise vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung vom 27. — 30. April 1964 in Freiburg; s. a. Angew. Chem. 76, 601 [1964].

⁸⁾ F. FEIST, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 2311 [1925].

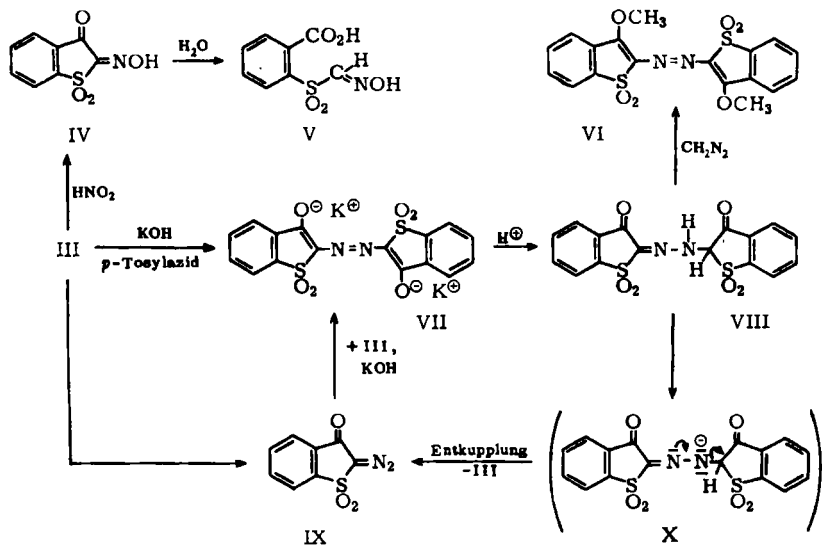
⁹⁾ A. W. WESTON und C. M. SUTER, J. Amer. chem. Soc. 61, 389 [1939].

je nach Reaktionstemperatur beträchtliche Mengen an Thioindigo^{10,11}; dieses sollte zu vermeiden sein, falls man den Schwefel schon vor dem Ringschluß zum Sulfon oxydierte. Bereits F. ARNDT und Mitarbb.¹¹) zeigten, daß der Dimethylester der *o*-Carboxy-phenylsulfonessigsäure (I, CO₂CH₃ statt CO₂H) beim Erhitzen mit Salzsäure III bildete, betonten aber, „daß die freie Säure (I) eine derartige Leichtigkeit des Ringschlusses nicht zeigt“.



Wir fanden nun, daß I beim Erwärmen mit Acetanhydrid und katalytischen Mengen wasserfreien Kaliumacetats spontan zur nicht faßbaren β -Ketocarbonsäure II cyclisiert, die sofort unter CO₂-Abspaltung in über 90-proz. Ausbeute in III übergeht und somit die einfache Darstellung größerer Mengen des β -Ketosulfons gestattet¹²⁾.

Versuche, das 2-Diazo-2.3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid (IX) nach der „Forster-Reaktion“¹³⁾ aus 2-Oximino-2.3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid (IV) und Chloramin darzustellen, scheiterten, da das offensichtlich aus III und Natrium-



nitrit in Eisessig/Wasser gebildete Oxim IV einer DIECKMANN-Spaltung zur *o*-Oximinomethylsulfon-benzoesäure (V) unterlag. Eine Spaltung zwischen der Sulfongruppe und dem Oximino-Kohlenstoff, die zu einer isomeren Sulfonsäure führen würde, ist äußerst unwahrscheinlich, da, wie im Zusammenhang mit JAPP-KLINGEMANN-Spal-

¹⁰⁾ M. LANFRY, C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **155**, 1518 [1912].

¹¹⁾ F. ARNDT, A. KIRSCH und P. NACHTWEY, Ber. deutsch. chem. Ges. **59**, 1074 [1926].

¹²⁾ 2-Methyl-2.3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid wird durch analoge Arbeitsweise dargestellt; s. a. B. EISTERT und M. REGITZ, Chem. Ber. **96**, 2290 [1963].

¹³⁾ M. O. FORSTER, J. chem. Soc. [London] **107**, 260 [1915]; einige weitere Beispiele: L. HORNER, W. KIRMSE und K. MUTH, Chem. Ber. **91**, 430 [1958]; M. P. CAVA, R. L. LITTLE und D. R. NAPIER, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2257 [1958].

tungen von α -Alkyl- α -arylazo- β -keto-sulfonen gezeigt wurde, der Angriff des nucleophilen Agens (hier Wasser) an der Carbonylgruppe unter Ausbildung einer Carbonsäure erfolgt¹²⁾. V zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine scharfe OH-Bande bei 3534/cm (Oximinogruppe) und zwei breite Absorptionsbanden mit Schwerpunkten bei 2667 und 1980/cm (Carboxylgruppe).

Die Umwandlung von III in IX durch Diazogruppenübertragung mit Sulfonsäureaziden⁶⁾ sollte auf Grund der relativ großen Acidität von III (pK_a 7.65)¹⁴⁾ besonders leicht verlaufen: In Gegenwart von äthanol. Kalilauge (auch Natriumcarbonat kann verwendet werden) wird aber das rotviolette Dikaliumsalz VII gebildet. Da sich letzteres auch aus IX und III unter gleichen Reaktionsbedingungen darstellen läßt, ist es wahrscheinlich, daß das aus dem Sulfonsäureazid und III primär gebildete IX sofort mit noch vorhandenem III zu VII weiterreagiert hat. IX läßt sich auch dann nicht isolieren, wenn man das Sulfonsäureazid im Überschuß vorlegt und erst dann die Carbanion-Lösung von III zutropft. Weitere Kupplungsreaktionen von IX werden später behandelt. VII, das im Carbonylbereich (KBr) keine Absorption zeigt, liefert nach Ansäuern und Auskochen mit Eisessig das Hydrazone VIII (NH-Bande bei 3279, CO-Banden bei 1742 und 1678/cm im KBr-Preßling); möglicherweise bildet sich beim Ansäuern zuerst eine zu VIII tautomere instabilere Form (z. B. Azo-Form), die dann beim Aufarbeiten zum Hydrazone isomerisiert. Ätherische Diazomethan-Lösung methyliert die methanol. Suspension von VIII zum 3,3'-Dimethoxy-[2,2'-azothionaphthen]-1,1,1',1'-tetroxid (VI).

Beim Versuch, VIII aus Äthylenglykol umzukristallisieren (145°), trat Spaltung zu 2-Diazo-2,3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1,1-dioxid (IX)¹⁵⁾ und III ein: Derartige Entkupplungs-Reaktionen wurden bisher nur in einigen Fällen an Azokupplungsprodukten aromatischer Diazoniumsalze beobachtet¹⁶⁾ und führen zu Methylenkomponente und Diazoniumsalz bzw. Folgeprodukten zurück. Im vorliegenden Falle konnte aus einem rein aliphatischen Kupplungsprodukt (VIII) durch Entkupplung erstmals ein Vertreter der bisher unbekannten α -Diazo- β -keto-sulfone, nämlich IX, auf Grund seiner thermischen Stabilität erhalten werden. Als Reaktionsmedien sind ferner polare Lösungsmittel mit „basischen“ Eigenschaften wie Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid geeignet, die wahrscheinlich ein Proton vom Stickstoff (NH-Acidität) auf das α -Kohlenstoffatom des β -Keto-sulfons übertragen. Das intermediäre Auftreten einer anionischen Zwischenstufe (etwa X) kann aus dem Auftreten der roten bis violetten Farbe von VIII in diesen Lösungsmitteln geschlossen werden, die nach Salzsäure-Zugabe wieder verschwindet. Daß die Entkupplung auf keinem rein thermischen Effekt beruht, geht ferner daraus hervor, daß sie in Tetralin z. B. selbst bei 200° unterbleibt. Der Mechanismus dieser Reaktion ist dem der in Lit.¹⁶⁾ beschriebenen H^+ -katalysierten Azo-Entkupplung also nicht verwandt.

IX zeigt im IR-Spektrum (KBr) eine Diazobande bei 2141, eine Carbonylbande bei 1706/cm und absorbiert im UV-Bereich bei 237 $m\mu$ ($\epsilon = 20300$) in Methanol.

¹⁴⁾ G. SCHWARZENBACH und E. FELDER, *Helv. chim. Acta* **27**, 1701 [1944].

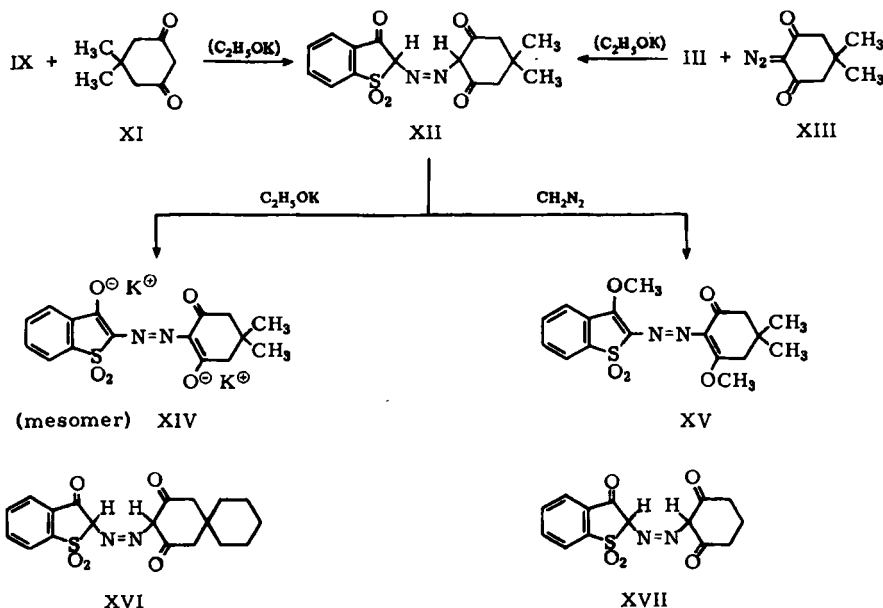
¹⁵⁾ IX wird auch aus III und 2-Azido-3-äthyl-benzthiazolium-fluoroborat in 68-proz. Ausbeute erhalten und ist mit obigem Präparat identisch, wie ein IR- und Schmp.-Vergleich zeigte (vgl. I. c.⁵⁾). Privat-Mitteil. von Herrn Doz. Dr. H. BALLI, Marburg, vom 9. 6. 1964.

¹⁶⁾ B. EISTERT und K. SCHANK, *Chem. Ber.* **96**, 2304 [1963], daselbst weitere Literatur.

Die zuvor erwähnte Kupplung von IX mit III ließ erwarten, daß das α -Diazo- β -keto-sulfon auch mit anderen CH-aciden Verbindungen koppelt. Da die erstmals von TH. SEVERIN¹⁷⁾ mit 2-Diazo-dimедon und besonders reaktionsfähigen Phenolen, wie z. B. Phloroglucin, durchgeführten aliphatischen Azokupplungen, ebenso wie die entsprechende Umsetzung des 3-Diazo-1.8.8-trimethyl-bicyclo[3.2.1]octandions-(2.4)¹⁸⁾ nur schlecht kristallisierende oder amorphe Azoverbindungen lieferten, wurden *trans*-fixierte β -Diketone als aktive Methylenkomponenten verwendet. So koppelt IX mit Dimedon (XI) in Äthanol/Kaliumäthylat zu dem durch Säuren ausfällbaren und aus Eisessig in orangeroten Kristallen anfallenden [2.3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid]-[2 azo 2]-[5.5-dimethyl-cyclohexandion-(1.3)] (XII).

Die gleiche Azoverbindung erhält man aus 2-Diazo-dimедon (XIII) und III unter denselben Reaktionsbedingungen¹⁹⁾.

Bei der Darstellung von XII nach dem ersten Weg fällt auch etwas VIII an: Dies beruht offensichtlich darauf, daß das zur Kupplung eingesetzte IX noch mit etwas aus der Azo-Entkupplung stammendem III verunreinigt war.

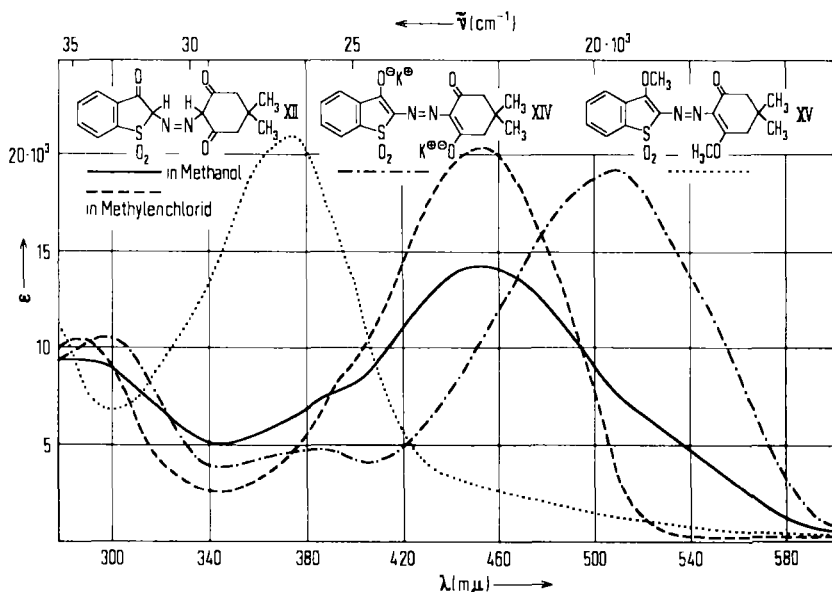


Im festen Zustand scheint XII in der Azoketon-Form vorzuliegen, da es im IR-Spektrum (KBr) weder eine NH- (Hydrazon-Form) noch eine OH-Absorption (Azoenol- oder Hydrazonenol-Form) besitzt. Im UV-Bereich zeigt XII (bzw. eine dazu tautomere Form) ein Hauptmaximum bei $452\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 14000$) in Methanol bzw. bei $453\text{ m}\mu$ ($\epsilon = 20200$) in Methylenechlorid (s. Abbild.).

¹⁷⁾ Angew. Chem. 70, 745 [1958] und Chem. Ber. 92, 1517 [1959].

¹⁸⁾ B. EISTERT, D. GREIBER und J. CASPARI, Liebigs Ann. Chem. 659, 64 [1962].

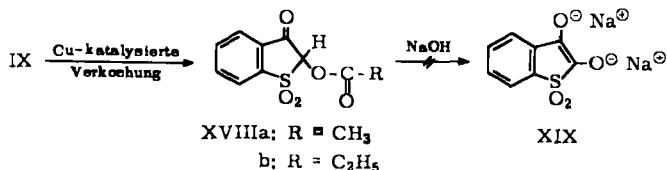
¹⁹⁾ Dieser Versuch ist der Diplomarb. von D. STADLER, Univ. Saarbrücken 1964, entnommen; daselbst weitere Kupplungsreaktionen des 2-Diazo-dimедons.

UV-Spektren (ca. $4.0 \cdot 10^{-5}$ Mol/l von

- [2.3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid]-[2 azo 2]-[5.5-dimethyl-cyclohexandion-(1.3)] (XII) in Methanol
 --- XII in Methylenchlorid
 - - - Dikaliumsalz XIV in Methanol
 [3-Methoxy-thionaphthen-1.1-dioxid]-[2 azo 2]-[3-methoxy-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1)] (XV) in Methanol

Mit 2 Moll. Kaliumäthylat bildet XII ein braunrotes Dikaliumsalz XIV, das gegenüber der freien „Säure“ XII in Methanol die erwartete bathochrome Absorptionsverschiebung aufweist: λ_{\max} 508 m μ ($\epsilon = 19000$) (s. Abbild.). Mit äther. Diazomethanlösung entsteht aus der methanol. Suspension von XII ein Dienoläther, das [3-Methoxy-thionaphthen-1.1-dioxid]-[2 azo 2]-[3-methoxy-5.5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1)] (XV) mit einem Absorptionsmaximum bei 373 m μ ($\epsilon = 20500$) in Methanol (s. Abbild.).

IX kuppelt unter den bereits erwähnten Bedingungen auch mit 5.5-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) und Dihydroresorcin zu den Azoverbindungen XVI (in Methanol λ_{\max} 464 m μ , $\epsilon = 14000$, bzw. in Methylenchlorid λ_{\max} 454 m μ , $\epsilon = 22500$) und XVII (in Methanol λ_{\max} 456 m μ , $\epsilon = 11500$, bzw. in Methylenchlorid λ_{\max} 454 m μ , $\epsilon = 20000$). XVI ist auch aus III und 1.2-Diazo-5.5-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3) zugänglich.



Die Kupfer-katalysierte Verkochung von IX in Eisessig oder Propionsäure liefert in guten Ausbeuten 2-Acetoxy-(bzw. Propionyloxy)-2,3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1,1-dioxid (XVIIIa bzw. b), die nach den IR-Spektren (KBr) im festen Zustand nicht enolisieren (aufgespaltene Carbonylbande bei 1776 und 1739 bzw. 1764 und 1751/cm); die Acyloxy- β -keto-sulfone konnten bisher noch nicht wie im Falle der 2-Acyloxy-indandione-(1,3) (XVIII, CO statt SO₂) mit Alkalilauge zu dem entsprechenden Endiolat XIX verseift werden²⁰⁾.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. B. EISTERT, danke ich für sein Interesse und die Förderung dieser Arbeit aus Sachbeihilfen des FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE, Düsseldorf.

Die IR-Spektren wurden mit einem Beckman-IR-4-Gerät durch Herrn Dipl.-Chem. H. G. HAHN und Frau S. KRÄMER aufgenommen; die Mikroanalysen wurden in der analytischen Abteilung des Instituts durch Herrn Dipl.-Chem. W. MARKS ausgeführt. Fräulein U. GLIN danke ich für eifrige und gewissenhafte Mithilfe.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

o-Carboxy-phenylsulfonessigsäure (I): Die Oxydation der *o*-Carboxy-phenylmercaptoessigsäure mit Wasserstoffperoxid erfolgt zweckmäßig in Ameisensäure und nicht in Eisessig¹¹⁾, da dies eine wesentlich kürzere Reaktionsdauer gestattet: Die Suspension von 30 g *o*-Carboxy-phenylmercaptoessigsäure²¹⁾ in 300 ccm wasserfreier Ameisensäure wird unter Rühren im Wasserbad auf 50° erwärmt. Innerhalb von 45 Min. werden 40 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxid so zugetropft, daß sich die Temperatur des Reaktionsgemisches ohne weiteres Erwärmen auf 50–60° hält. Die am Ende klare Lösung wird noch 4 Stdn. bei der gleichen Temperatur gehalten und dann die Ameisensäure bei 40–50°/15 Torr abgesaugt, wobei ein grauweißer Rückstand des Sulfons verbleibt. Fällt letzteres als Öl an, so kristallisiert es nach Abkühlen und Anreiben. Ausb. fast quantit.; Reinigen durch Auskochen mit Benzol liefert ein farbloses Kristallpulver vom Schmp. 166–167° (Zers.) (Lit.¹¹⁾: 166–168°).

C₉H₆O₆S (244.2) Ber. C 44.3 H 3.30 Gef. C 44.3 H 3.40

Mol.-Gew. 238, 242 (Titration mit 0.1 *n* NaOH in Wasser gegen Phenolphthalein)

2,3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1,1-dioxid (III): 30 g I werden mit 100 ccm Acetanhydrid und zwei Spatelspitzen wasserfreiem Kaliumacetat erwärmt. Bei 80–85° setzt CO₂-Entwicklung ein. Innerhalb von etwa 15 Min. wird langsam auf 110–120° gebracht und das Acetanhydrid nach Abkühlen bei 50°/15 Torr entfernt. Der kristalline Rückstand wird mit 100 ccm Wasser und etwas konz. Salzsäure gut verrieben, abgesaugt und auf dem Filter mit Äthanol und Äther gewaschen. Ausb. 20–21 g (89–94%) III, die ohne zusätzliche Reinigung weiterverarbeitet werden können. Aus Äthanol unter Tierkohlezusatz fast farblose Nadeln vom Schmp. 134–135° (Lit.: 133.5–134°⁹⁾, 136°¹¹⁾).

o-Oximinomethylsulfon-benzoesäure (V): Man löst 4.0 g III in der Wärme in 30 ccm Eisessig und rührt dann im Eis/Wasserbad, wobei das β -Keto-sulfon teilweise wieder auskristallisiert. Innerhalb von 2 Stdn. wird die Lösung von 5.0 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser zugetropft, wobei sich das leicht gelbe V abscheidet. Man beläßt über Nacht im Kühlschrank und saugt dann ab. Ausb. 4.9 g (98%). Aus Äthanol blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 163° (Zers.).

C₈H₇NO₅S (229.2) Ber. C 41.9 H 3.08 N 6.1 Gef. C 42.0 H 3.13 N 5.9

²⁰⁾ R. RIEMSCHEIDER, Mh. Chem. 93, 841 [1962]; M. REGITZ und G. HECK, Chem. Ber. 97, 1482 [1964].

²¹⁾ C. HANSCH und H. G. LINDWALL, J. org. Chemistry 10, 381 [1945].

Dikaliumsalz VII des 3,3'-Dihydroxy-[2,2'-azothionaphthen]-1,1,1',1'-tetroxid

a) *Aus III und p-Tosylazid*: Zu 9.6 g *Kaliumhydroxid* in 300 ccm Äthanol werden nach Abkühlen auf Raumtemperatur 30 g *III* zugesetzt. Nach einigem Schütteln hat sich bis auf einen geringen Rest, von dem abfiltriert wird, alles gelöst. Zur gelbbraunen Lösung tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur die Lösung von 34.5 g *p-Tosylazid* in 300 ccm Äthanol. Es scheidet sich alsbald das rotviolette *Dikaliumsalz VII* aus, das nach weiteren 30 Min. Rühren abgesaugt wird. Ausb. 38.4 g (91%). Reinigen durch mehrmaliges Auskochen mit Äthanol; Schmp. $>220^{\circ}$ (langsame Dunkelfärbung und Zers.).

$\text{K}_2[\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2]$ (466.6) Ber. C 41.2 H 1.73 K 16.8 N 6.0
Gef. C 40.8 H 1.71 K 17.1 N 5.7

Kalium wurde nach Verbrennen der Probe gravimetrisch als Chlorid bestimmt.

b) *Aus III und IX*: Eine Lösung von 0.45 g *III* in Äthanol. Kalilauge (0.3 g *Kaliumhydroxid*, 10 ccm Äthanol) wird unter magnetischem Rühren mit der noch warmen Lösung von 0.5 g *IX* in 40 ccm Äthanol portionsweise versetzt. Es scheidet sich das rotviolette *Dikaliumsalz* ab, das nach 2 Stdn. abgesaugt wird und (nach Auskochen mit Äthanol) mit dem nach a) dargestellten VII identisch ist (IR-Vergleich).

2-[2',3'-Dihydro-thionaphthenon-(3')-yl-(2')-hydrazono]-2,3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1,1,1',1'-tetroxid (VIII): Die Suspension von 38.4 g *Dikaliumsalz VII* in 150 ccm Methanol und 200 ccm Wasser wird tropfenweise mit etwa 6*n* HCl bis zur stark sauren Reaktion versetzt. Der braunrote Niederschlag wird nach 30 Min. Rühren orangerot. Nach Trocknen bei 80°/12 Torr Ausb. 31.0 g (95%) orange- bis leicht fleischfarbenes Kristallpulver. Reinigen durch 2maliges Auskochen mit je 100 ccm Eisessig liefert noch 27.5 g hellgelbes VIII vom Schmp. 210–212° (Zers.).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (390.4) Ber. C 49.2 H 2.58 N 7.2 S 16.4
Gef. C 48.7 H 2.62 N 7.4 S 16.8

VIII erhält man ebenfalls, wenn man *III* mit *p-Tosylazid* und Natriumcarbonat in Äthanol/Wasser umsetzt, das rote Natriumsalz mit Salzsäure zerlegt und das rohe VIII mit Eisessig auskocht.

3,3'-Dimethoxy-[2,2'-azothionaphthen]-1,1,1',1'-tetroxid (VI): Die Suspension von 3.0 g fein pulverisiertem VIII in 30 ccm Methanol wird unter magnetischem Rühren portionsweise mit 200 ccm äther. *Diazomethan*-Lösung²²⁾ versetzt, wobei man jedesmal die N₂-Entwicklung abwartet. Es bildet sich ein braunroter Bodensatz, der nach 3 Stdn. abgesaugt wird. Ausb. 2.7 g (84%) rohes VI vom Schmp. 253° (Zers.). Reinigen durch Auskochen mit Methanol liefert ein rotes Kristallpulver vom Schmp. 276° (Zers.).

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2$ (418.4) Ber. C 51.7 H 3.38 N 6.7 2 OCH₃ 14.8
Gef. C 51.5 H 3.43 N 6.5 OCH₃ 14.5

2-Diazo-2,3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1,1-dioxid (IX)

a) *In Äthylenglykol*: Die Suspension von 5.0 g VIII in 40 ccm Äthylenglykol wird auf der Heizplatte unter gelegentlichem Schütteln auf 140–145° erwärmt, wobei eine rotbraune, klare Lösung entsteht. Unter fließendem Wasser kühlt man auf etwa 100°, wobei IX auszukristallisieren beginnt. Man beläßt einige Stdn. bei Raumtemperatur und zur Vervollständigung der Kristallisation noch kurz im Kühlschrank, saugt den hellbraunen Kristallbrei ab und wäscht mit Äthanol/Äther nach. Ausb. 1.6–2.1 g (60–78%) vom Schmp. 180–182°.

²²⁾ Hergestellt nach der Standardvorschrift von F. ARNDT aus Nitrosomethylharnstoff, Org. Syntheses Coll. Vol. II, 165 [1947].

Aus Eisessig fast farblose dünne Blättchen vom Schmp. 192–193° (Zers.), die nach einiger Zeit leicht fleischfarben werden, ohne Veränderung des Schmp.

$C_8H_4N_2O_3S$ (208.2) Ber. C 46.1 H 1.94 N 13.4 Gef. C 45.9 H 1.92 N 13.2

Aus dem Äthylenglykol-Filtrat von IX kristallisiert nach Zugabe von wenig Wasser und Stehenlassen über Nacht noch *III* aus, das mit einer authent. Probe identisch war. Misch-Schmp. 134°.

b) In *Dimethylformamid*: 3.0 g *VIII* werden in 30 ccm *Dimethylformamid* suspendiert, und das rote Reaktionsgemisch wird kurz auf 140–145° erhitzt, wobei die Farbe nach Braun umschlägt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird ein geringer Bodensatz abfiltriert und das Filtrat nach und nach mit 50 ccm Wasser versetzt, wobei das α -Diazo- β -keto-sulfon ausfällt (gegebenenfalls Anreiben). Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol Ausb. 1.1 g (69%) beige bis braune Blättchen vom Schmp. 187° (Zers.); nach weiterem Reinigen aus Eisessig (oder *n*-Butanol) keine Schmp.-Depression mit dem nach a) erhaltenen *IX*.

c) In *Dimethylsulfoxid*: 3.0 g *VIII* werden in 30 ccm *Dimethylsulfoxid* auf 120–125° erwärmt, wobei unter Farbumschlag nach Braun Azoentkupplung eintritt. Isolierung und Identifizierung von *IX* analog b), Ausb. geringer.

[2,3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1,1-dioxid]-(2 azo 2)-[5,5-dimethyl-cyclohexandion-(1,3)] (*XII*)

a) Aus *IX* und *Dimedon*: Die Suspension von 6.3 g *IX* in 75 ccm Äthanol wird bei Raumtemperatur gerührt und innerhalb von etwa 15 Min. mit der Lösung von 4.2 g *Dimedon* (*XI*) in Äthanol. Kaliumäthylat (1.2 g Kalium und 60 ccm Äthanol) portionsweise versetzt. Die rotviolette Suspension wird noch 30 Min. gerührt, dann werden 50 ccm Wasser zugesetzt und es wird mit etwa 6*N* HCl angesäuert. Der sich dabei bildende orangerote Kristallbrei wird abgesaugt und gut mit warmem Wasser gewaschen. Nach Trocknen bei 50°/20 Torr 8.2 g orangefarbenes bis braunes Produkt. Beim Auskochen mit 150 ccm Eisessig bleiben 0.7 g *VIII* ungelöst, die nach wiederholter Reinigung mit Eisessig einen Schmp. von 208° (Zers.) erreichen. Die Essigsäure-Phase wird i. Vak. bis zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit wenig Äthanol verrieben und abgesaugt. Ausb. 5.0 g (47%) *XII*. Aus Eisessig ziegelrote, glänzende Kristalle vom Schmp. 171°.

$C_{16}H_{16}N_2O_5S$ (348.4) Ber. C 55.2 H 4.63 N 8.1 Gef. C 55.3 H 4.68 N 8.2

b) Aus *III* und 2-Diazo-dimedon (*XIII*)^{4a)}: Zu der Kaliumäthylat-Lösung aus 0.8 g Kalium und 25 ccm Äthanol gibt man 3.6 g *III*, die sich mit gelbbrauner Farbe lösen. Unter magnetischem Rühren im Eis/Wasserbad gibt man innerhalb von etwa 15 Min. die noch warme Lösung von 3.3 g *XIII* in 25 ccm Äthanol portionsweise hinzu, so daß sich die Reaktionstemperatur um +10° bewegt. Die rote Kaliumsalz-Suspension wird noch 30 Min. bei Raumtemperatur gerührt, dann wird mit etwa 6*N* HCl angesäuert, nach und nach mit 100 ccm Wasser versetzt und abgesaugt. Ausb. 3.6 g (52%) orangebraunes Rohprodukt. Aus Eisessig (in dem nur etwa 80 mg einer nicht weiter untersuchten, fast farblosen Verbindung unlöslich sind) ziegelrote Kristalle, die mit dem nach a) erhaltenen *XII* identisch sind. Schmp. und Misch-Schmp. 170–171°.

[3-Methoxy-thionaphthen-1,1-dioxid]-(2 azo 2)-[3-methoxy-5,5-dimethyl-cyclohexen-(2)-on-(1)] (*XV*): Die Suspension von 2.0 g pulverisiertem *XII* in 25 ccm Methanol wird unter magnetischem Rühren portionsweise mit 150 ccm äther. Diazomethan-Lösung²²⁾ versetzt, wobei vor allem zu Beginn jedesmal heftige N₂-Entwicklung einsetzt. Nach weiteren 10 Min. wird von einem geringen Rückstand abfiltriert und das methanol.-äther. Filtrat i. Vak. abgedampft. Der halbkristalline braunrote Rückstand wird in 5–10 ccm Methanol aufgenommen, die Lösung im Kühlschrank belassen, dann abgesaugt. Ausb. 1.1 g (51%) Rohprodukt

vom Schmp. 147°. Aus Methanol, zunächst unter Tierkohlezusatz, rotbraune, glänzende Nadeln vom Schmp. 157°.

$C_{18}H_{20}N_2O_5S$ (376.4) Ber. C 57.4 H 5.36 N 7.4 2 OCH_3 16.5

Gef. C 57.2 H 5.32 N 7.4 OCH_3 16.3

Dikaliumsalz XIV des [2.3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid]-(2 azo 2)-[5.5-dimethyl-cyclohexandions-(1.3)]: 0.5 g XII werden zur Lösung von 0.115 g Kalium in 20 ccm Äthanol gegeben. Im Laufe von 30 Min., wobei magnetisch gerührt wird, bildet sich eine braune Suspension, die noch 5 Min. auf 50° erwärmt wird. Absaugen und Trocknen (60°/20 Torr) liefert in fast quantitat. Ausb. das *Dikaliumsalz XIV* vom Schmp. 270° (Zers.) (nach Auskochen mit Äthanol).

$K_2[C_{16}H_{14}N_2O_5S]$ (424.5) Ber. C 45.3 H 3.33 N 6.6 Gef. C 45.3 H 3.40 N 6.4

[2.3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid]-(2 azo 2)-5.5-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)] (XVI)

a) *Aus IX und 5.5-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)*: Analog XII werden aus 4.2 g IX in 50 ccm Äthanol und 3.6 g 5.5-Pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)²³⁾ in Kaliumäthylat-Lösung (0.8 g Kalium in 40 ccm Äthanol) 5.7 g orangefarbenes Rohprodukt vom Schmp. 157° erhalten, das mit Eisessig in 0.6 g VIII und 3.4 g (43%) XVI zerlegt wurde. Aus Eisessig oder n-Butanol orangefarbene Kristalle vom Schmp. 165–167°.

$C_{19}H_{20}N_2O_5S$ (388.4) Ber. C 58.7 H 5.20 N 7.2 Gef. C 58.5 H 5.16 N 7.4

b) *Aus III und 2-Diazo-5.5-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)*: Analog XII (aus III und XIII) werden aus 3.6 g III in Kaliumäthylat-Lösung (0.8 g Kalium und 25 ccm Äthanol) und 4.2 g 2-Diazo-5.5-pentamethylen-cyclohexandion-(1.3)²⁴⁾ 4.5 g orangebraunes rohes XVI vom Schmp. 151–153° erhalten. Aus Eisessig, in dem nur 0.4 g einer fast farblosen Verbindung (Schmp. etwa 300° (Zers.)) unlöslich sind, nach Einengen orangefarbene Kristalle, die mit dem nach a) dargestellten Produkt identisch sind. Schmp. und Misch-Schmp. 164–166°.

[2.3-Dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid]-(2 azo 2)-cyclohexandion-(1.3)] (XVII): Analog XII werden aus 4.2 g IX in 50 ccm Äthanol und 2.3 g Cyclohexandion-(1.3) in Kaliumäthylat-Lösung (0.8 g Kalium in 40 ccm Äthanol) 5.5 g Rohprodukt erhalten, das mit Eisessig in 0.3 g VIII und 3.6 g (56%) XVII zerlegt wurde. Aus Eisessig bildet XVII glänzende, orangefarbene Nadelchen vom Schmp. 167–168° (Zers.).

$C_{14}H_{12}N_2O_5S$ (320.3) Ber. C 52.5 H 3.78 N 8.7 Gef. C 52.4 H 3.70 N 8.6

Dikaliumsalz von XVII: Analog XIV aus 0.5 g XVII und 0.125 g Kalium in 20 ccm Äthanol in fast quantitat. Ausb. Braunrotes Pulver vom Schmp. 250° (Sintern und Zers.) (nach Auskochen mit Äthanol).

$K_2[C_{14}H_{10}N_2O_5S]$ (396.5) Ber. C 42.4 H 2.54 N 7.1 Gef. C 42.7 H 2.61 N 7.0

2-Acetoxy-2.3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid (XVIIIa): 5.0 g IX werden in 70 ccm Eisessig im thermostatisierten Wasserbad auf 70° erwärmt und mit 500 mg Kupferpulver²⁵⁾ versetzt, wobei eine heftige N_2 -Entwicklung einsetzt. Innerhalb von 5 Min. werden 535 ccm Stickstoff (99%) frei, die über einer pneumatischen Wanne aufgefangen werden. Von nicht gelöstem Kupferpulver wird filtriert und das blaugrüne Filtrat zur Kristallisation bei Raumtemperatur belassen. Man setzt noch 150 ccm Wasser zu, wobei die Farbe nach schwach Rosa

²³⁾ B. EISTERT und W. REISS, Chem. Ber. 87, 92 [1954].

²⁴⁾ Diplomarb. D. STADLER, Univ. Saarbrücken 1964; gegenüber l. c.^{4a)} verbesserte Vorschrift durch Anwenden von Triäthylamin als Base anstelle von Kaliumäthylat.

²⁵⁾ Es wurde Naturkupfer C verwendet; über andere brauchbare Kupfersorten s. B. EISTERT, H. ELIAS, E. KOSCH und R. WOLLHEIM, Chem. Ber. 92, 130 [1959].

umschlägt. Ausb. 4.6 g (80%) hellfleischfarbendes Produkt; aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle feine farblose Nadelchen vom Schmp. 205–207°.

$C_{10}H_8O_5S$ (240.2) Ber. C 50.0 H 3.36 Gef. C 49.8 H 3.29

2-Propionyloxy-2.3-dihydro-thionaphthenon-(3)-1.1-dioxid (XVIIIb): 2.5 g IX werden in 35 ccm *Propionsäure* im thermostatisierten Wasserbad auf 70° erwärmt und mit 500 mg *Kupferpulver*²⁵⁾ versetzt, worauf lebhaftes N_2 -Entwicklung einsetzt. Innerhalb von 15 Min. werden 270 ccm (100%) Stickstoff über einer pneumatischen Wanne aufgefangen. Das Lösungsmittel wird bei 60° i. Vak. entfernt, der grüne, ölige Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen, etwas Wasser zugesetzt und angerieben, worauf Kristallisation einsetzt. Nach Belassen im Kühlschrank wird abgesaugt. Ausb. 2.0 g (65%) fleischfarbendes Rohprodukt vom Schmp. 93–95°. Aus Äthanol, zunächst unter Tierkohlezusatz, leicht rosafarbene Blättchen vom Schmp. 97–98°.

$C_{11}H_{10}O_5S$ (254.3) Ber. C 52.0 H 3.98 Gef. C 51.9 H 3.92
