gruppen beim NMABA und beim NBGBA den Molekülen die Möglichkeit genommen wird H-Brücken einzugehen, kann man annehmen, daß beide ebenfalls monomer vorliegen.

Sowohl in Abb. 3 als auch in Abb. 5 liegen diese Punkte auf den dort eingezeichneten gestrichelten Geraden. (NBGBA fehlt in Abb. 5). Diese geben also die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie bzw. der kritischen Konzentration von der Kettenlänge der monomeren Moleküle an. SBA liegt auf beiden Geraden und ist demnach monomer.

Innerhalb der monomeren Reihe wird die Änderung der Aktivierungsenergie und der kritischen Konzentration durch die mit der Kettenlänge steigende hydrophobe Wechselwirkung bewirkt.

Abgesehen davon steigt aber die Zähligkeit der Eigenassoziate bei kürzeren Ketten an, was sich mit Untersuchungen über das Assoziationsverhalten von α-Ketosäuren deckt, deren Neigung zur Assoziation ebenfalls mit zunehmender Raumbeanspruchung des Alkylrestes abnimmt[16].

Da nun beide Effekte, nämlich hydrophobe Tendenz und Zähligkeit der polymeren Kette gegensinnig von der Länge der Dicarbonsäurekette abhängen, ergibt der resultierende Einfluß beider Größen auf die Struktur der Lösung ein Maximum, das bei einer Kette mit drei $-CH_2-$Gruppen liegt.

16 G. Oehme, R. Pinske, A. Rindt u. A. Schellenberger, Tetrahedron (London) *29*, 3051 (1973).

Anschrift: Dr. H. Miklautz, 1 Berlin 65, Postfach 650311 [Ph 507]

H.-H. Otto und H. Yamamura

Reaktionen von 1,4-Pentadien-3-onen, 7. Mitt.[1]

Zur Reaktion von sulfon-analogen Pentadienonen mit Malonestern

Aus dem Fachbereich Pharmazie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn.
(Eingegangen am 17. Oktober 1974).

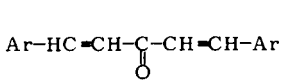
Distyrylsulfone **2** ergeben bei der basenkatalysierten Umsetzung mit Malonestern in Abhängigkeit von den Bedingungen entweder offenkettige Addukte **4** oder doppelte Addukte **5**. Die räumlichen Strukturen werden spektroskopisch untersucht.

1 6. Mitt.: Arch. Pharmaz. *307*, 422 (1974) und frühere Mitt.

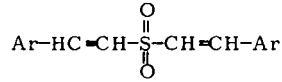
Reactions of Sulfo-analogous Pentadienones with Malonates

Dependent on the reaction conditions, the distyrylsulfones **2** give with malonates open-chain adducts **4** or cyclic adducts **5**. The steric structure of **4** and **5** is established by spectroscopy.

Durch den formalen Austausch der Carbonylgruppe im Pentadienonsystem **1** entstehen Verbindungen **2**, die im Gegensatz zu **1** auf Grund der tetraedrischen Anordnung der Liganden am Schwefel nicht planar gebaut sind. Nachdem gezeigt worden ist, daß Pentadienone vom Typ **1** bei der Addition von aktivierten Methylenverbindungen in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen verschiedene Produkte ergeben[1], deren Strukturen weitgehend geklärt werden konnten, soll hier über die Addition von Malonestern **3** an die sulfon-analogen Pentadienone **2** berichtet werden.



1



2

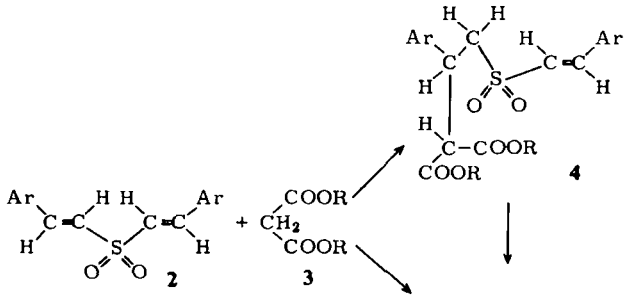
Während die Pentadienone **1** glatt durch Kondensation der entsprechenden Aldehyde mit Aceton zu gewinnen sind[2], versagt diese Methode wegen der geringeren Acidität des Dimethylsulfons bei der Darstellung von **2**. Jedoch gelingt die Synthese mit Li in Ammoniak[3], oder aus Sulfodiessigsäure[4] und schließlich in manchen Fällen auch durch Oxidation der Divinylsulfide[5].

Setzt man Malonester **3** in trockenem Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen Na bei Raumtemperatur mit **2** um, so lassen sich die einseitigen Additionsprodukte **4** in guten Ausbeuten als kristalline Substanzen isolieren. Diese zeigen in den ^{1}H-NMR-Spektren das AB-System der olefinischen Protonen bei δ = 7,4 ppm und δ = 6,2 ppm. Die Kopplungskonstante J_{AB} = 16 Hz und die Bande bei ca. 980 cm^{-1} im IR-Spektrum bestätigen die trans-Konfiguration. Weiter findet man im ^{1}H-NMR-Spektrum zwei Signale bzw. Signalgruppen für die beiden Esteralkylgruppen. Die Nichtäquivalenz dieser Gruppen ergibt sich aus dem benachbarten chiralen Zentrum am C-5, wodurch die beiden Estergruppen diastereotop werden. Das bei den analogen Carbonylverbindungen zu beobachtende Konformerengleichgewicht s-cis⇌s-trans[6] läßt sich hier wegen der fehlenden Planarität nicht beobachten.

Führt man die Reaktion von **2** mit Malonestern dagegen in einem protischen Lösungsmittel wie Methanol oder Äthanol in Gegenwart katalytischer Mengen Alkoholats durch, so lassen sich in keinem Falle die Additionsprodukte **4** erhalten.

2 z.B. A.I. Vogel, Practical Organic Chemistry 3rd Ed. Longmans, London 1961 S. 717.
3 E.M. Kaiser, R.D. Beard u. C.R. Hauser, J. Organomet. Chem. *59*, 53 (1973).
4 H.J. Backer, Recueil Trav. chim. Pay-Bas *72*, 119 (1953).
5 K. Dimroth, H. Follmann und G. Pohl, Chem. Ber. *99*, 642 (1966).
6 H.-H. Otto, Mh. Chem. *104*, 526 (1973).

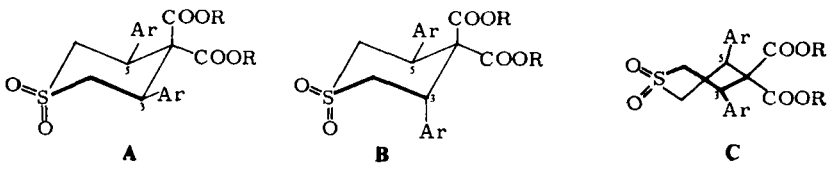
Das zeigt sich u.a. daran, daß die erhaltenen kristallinen Verbindungen im Gegensatz zu 4 $KMnO_4$-Lösung nicht entfärben. Die gleichen Verbindungen erhält man, wenn 2 mit einem Überschuß des Malonesters in trockenem Benzol in Gegenwart von Triton B umgesetzt wird. Und schließlich lassen sich die gleichen Substanzen gewinnen, wenn die Additionsprodukte 4 in Alkohol gelöst mit katalytischen Mengen Alkoholat kurz erwärmt werden. Bei den so erhaltenen Verbindungen handelt es sich um die aus 4 durch intramolekulare nucleophile Addition entstandenen isomeren Thian- 1,1-dioxide 5. Für diese sind eine Reihe von Strukturen denkbar; so z.B. A mit 3,5-diäquatorialer Anordnung der Aromaten oder B mit 3,5-axial-äquatorialer Stellung. Schließlich kann man auch flexible Formen wie C diskutieren. Es scheint jedoch kein Gemisch sondern nur eines der möglichen Isomere zu entstehen. Alle isolierten Substanzen erwiesen sich nämlich als einheitlich.



a) Ar = C_6H_5-
b) Ar = p-CH_3-C_6H_4-
c) Ar = 3-Pyridyl-

	Ar	R
a	C_6H_5-	CH_3-
b	p-CH_3-C_6H_4-	C_2H_5-
c	3-Pyridyl-	CH_3-
d	C_6H_5-	C_2H_5-

	Ar	R
a	C_6H_5-	CH_3-
b	p-CH_3-C_6H_4-	CH_3-
c	3-Pyridyl	CH_3-
d	C_6H_5-	C_2H_5
e	p-CH_3-C_6H_4-	C_2H_5



Die ^{1}H-NMR-Spektren machen das Vorliegen magnetisch äquivalenter Aromaten in 3- und 5-Stellung wahrscheinlich. So findet man im Spektrum von **5b** nur ein scharfes Signal für die aromatischen Protonen bei δ = 7,18 ppm und ebenfalls ein scharfes Signal bei δ = 2,32 ppm für die beiden p-ständigen Methylgruppen (Abb. 1). Auf Grund der durch die SO_2-Gruppe im Vergleich zur C=O-Gruppe verursachten stärkeren paramagnetischen Verschiebung der Methylenprotonen in 2- und 6-Stellung findet man im Gegensatz zu den entsprechenden Cyclohexanonen kein ABX-Spektrum

für die Protonen des Thianringes, sondern ein ABC-Spektrum. Dieses ist für die Protonen in 2- und 3-Stellung einerseits und die in 5- und 6-Stellung andererseits identisch und deutet auf das Vorliegen von axialen Protonen an den C-Atomen 3 und 5 hin[7].

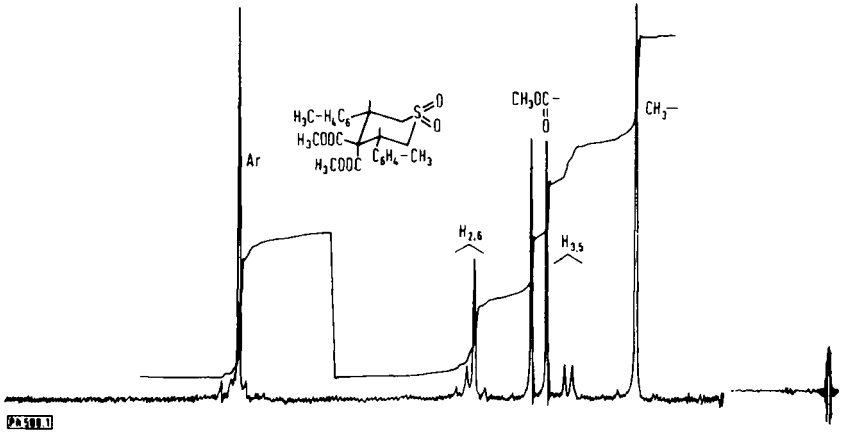
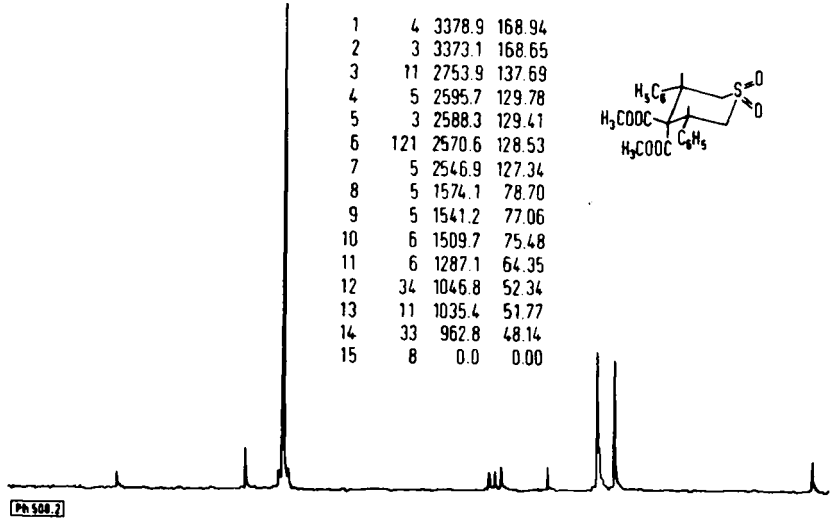


Abb. 1: ^{1}H-NMR-Spektrum (100 MHz) von 3,5-Di-(4-methylphenyl)-4,4-dimethoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5b**).



1	4	3378.9	168.94
2	3	3373.1	168.65
3	11	2753.9	137.69
4	5	2595.7	129.78
5	3	2588.3	129.41
6	121	2570.6	128.53
7	5	2546.9	127.34
8	5	1574.1	78.70
9	5	1541.2	77.06
10	6	1509.7	75.48
11	6	1287.1	64.35
12	34	1046.8	52.34
13	11	1035.4	51.77
14	33	962.8	48.14
15	8	0.0	0.00

Abb. 2: ^{13}C-NMR-Spektrum (breitbandentkoppelt) von 3,5-Diphenyl-4,4-dimethoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5a**).

7 Über Berechnung und ausführliche Diskussion der ABC-Spektren wird an anderer Stelle berichtet.

Weiter beobachtet man im Gegensatz zu den entsprechenden Cyclohexanonen[6] eine magnetische Nichtäquivalenz der Esteralkylgruppen, die darauf zurückzuführen sein dürfte, daß die äquatoriale Estergruppe durch die Aromaten stärker abgeschirmt wird als die axiale. Diese Daten sprechen für das Vorliegen der Struktur **5A**. In Übereinstimmung damit zeigen die ^{13}C-NMR-Spektren (Abb. 2) äquivalente Kohlenstoffatome für die Stellungen 2 und 6 sowie 3 und 5. Die Zuordnung der einzelnen Signale ergibt sich aus Abb. 3.

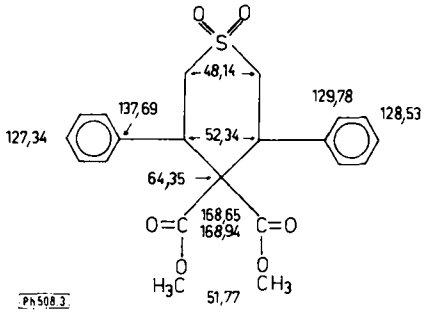


Abb. 3: Zuordnung der Signale in Abb. 2.

Herrn Dr. *B. Novotny*, Varian AG, Darmstadt, danken wir vielmals für die Aufnahme der ^{13}C-NMR-Spektren. Dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Schmelzpunkte: Linström-Block (unkorr.). IR-Spektren: Perkin-Elmer 257 als KBr-Preßlinge oder in 5 proz. Lösung in Chloroform-Uvasol Merck. NMR-Spektren: Varian T 60, A 60 D bzw. CFT 20, TMS inn. Stand. Alle Werte in δ ppm.

1,5-Di(4-methylphenyl)-3-thia-1,4-pentadien-3,3-dioxid (**2b**)

Eine Mischung von 18,2 g (0,1 Mol) Sulfonyldiessigsäure, 24,4g (0,2 Mol) 4-Methylbenzaldehyd, 125 ml Benzol, 2,5 ml Essigsäure und 0,7 ml Piperidin werden unter Rückfluß am Wasserabscheider erhitzt bis sich die berechnete Menge Wasser abgeschieden hat. Auskristallisieren im Kühlschrank. Ausbeute: 22 g (74 % d. Th.), Schmp. 179° (Äthanol).

$C_{18}H_{18}O_2S$ (298,4); Ber.: C 72,45 H 6,08 S 10,74; Gef.: C 72,03 H 6,34 S 10,92.

IR (KBr): 1605, 1310, 1122, 978 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,62 (d, 2H, J = 16 Hz), 7,3 (m, 8H), 6,86 (d, 2H, J = 16 Hz), 2,37 (s, 6H).

1,5-Di(3-pyridyl)-3-thia-1,4-pentadien-3,3-dioxid (**2c**)

Analog **2b**, jedoch mit 21,4 g Pyridin-3-aldehyd am Wasserabscheider erhitzen. Die Reaktionsmischung wird nach dem Erkalten 5 mal mit je 40 ml 1N HCl extrahiert. Die vereinigten wässrigen

Auszüge werden mit Natriumcarbonat auf pH7–8 gebracht und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Ausbeute: 9,2 g (34 % d. Th.), Schmp. 149° (Äthanol).

$C_{14}H_{12}N_2O_2S$ (274,3); Ber.: C 61,74 H 4,44 N 10,28 S 11,77; Gef.: C 62,02 H 4,44 N 9,97 S 11,79.

IR (KBr): 1618, 1320, 1125, 990 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 8,8 (m), 7,3 (m, 8H), 7,84 (d, 2H, J = 16 Hz), 7,16 (d, 2H, J = 16 Hz).

1,5-Diphenyl-6,6-dimethoxycarbonyl-3-thia-1-hexen-3,3-dioxid (**4a**)

0,01 Mol Malonsäuredimethylester werden in 50 ml Benzol mit katalyt. Mengen Na versetzt. Zu der Suspension werden bei Raumtemp. unter Rühren 0,01 Mol **2a** gegeben. Nach 24 stdg. Rühren wird die Reaktionsmischung mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Benzol i. Vak. abgezogen. Der Rückstand wird aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute 81 % d. Th., Schmp. 97°.

$C_{21}H_{22}O_6S$ (402,5); Ber.: C 62,77 H 5,50 S 7,96; Gef.: C 62,88 H 5,58 S 8,44.

IR (KBr): 1750, 1729, 1618, 1318, 1124, 976 cm^{-1}.
^{1}H-NMR (D_6-Benzol): 7,40 (d, 1H, J = 16 Hz), 7,1 (m, 10H), 6,20 (d, 1H, J = 16 Hz), 4,0 (m, 4H), 3,37 (s, 3H), 3,15 (s, 3H).

1,5-Di-(4-methylphenyl)-6,6-diäthoxycarbonyl-3-thia-1-hexen-3,3-dioxid **4b**)

Wie **4a**, jedoch aus Malonsäurediäthylester und **2b**. Ausbeute: 28 % d. Th., Schmp. 82° (Äthanol).

$C_{25}H_{30}O_6S$ (458,6); Ber.: C 65,48 H 6,59 S 6,99; Gef.: C 65,78 H 6,68 S 7,13.

IR (KBr): 1745, 1725, 1609, 1320, 1120, 985 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,40 (d, 1H, J = 16 Hz), 7,3 (m, 8H), 6,13 (d, 1H, J = 16 Hz), 4,37 (q, 2H, J = 7 Hz), 4,11 (q, 2H, J = 7 Hz), 3,85 (m, 4H), 2,42 (s, 3H), 2,22 (s, 3H), 1,28 (t, 3H, J = 7 Hz), 1,07 (t, 3H, J = 7 Hz).

1,5-Di(3-pyridyl)-6,6-dimethoxycarbonyl-3-thia-1-hexen-3,3-dioxid (**4c**)

Wie **4a**, jedoch aus Malonsäuredimethylester und **2c**. Ausbeute 93 % d. Th., Schmp. 138° (Benzol).

$C_{19}H_{20}N_2O_6S$ (404,4); Ber.: C 56,43 H 4,98 N 6,93 S 7,94; Gef.: C 56,03 H 4,91 N 6,74 S 8.39.

IR ($CHCl_3$): 1750 S, 1736, 1619, 1318, 1129, 974 cm^{-1}.
^{1}H-NMR (d_6-DMSO): 8,6 (m), 7,5 (m, 8H), 7,04 (d, 1H, J = 16 Hz), 6,66 (d, 1H, J = 16 Hz), 3,77 (s, 3H), 3,60 (s, 3H), 3,3 (m, 4H).

1,5-Diphenyl-6,6-diäthoxycarbonyl-3-thia-1-hexen-3,3-dioxid (**4d**)

Wie **4a**, jedoch aus Malonsäurediäthylester und **2a**. Ausbeute 79 % d. Th., Schmp. 91° (Äthanol).

$C_{23}H_{26}O_6S$ (430,5); Ber.: C 64,16 H 6,08 O 22,29 S 7,44; Gef.: C 64,37 H 6,06 O 22,48 S 7,45.

IR (KBr): 1750, 1720, 1620, 1318, 1124, 985 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,35 (d, 1H, J = 16 Hz), 7,3 (m, 10H), 6,12 (d, 1H, J = 16 Hz), 4,5–3,5 (m, 8H), 1,27 (t, 3H, J = 7 Hz), 1,05 (t, 3H, J = 7 Hz).

3,5-Diphenyl-4,4-dimethoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5a**)

0,01 Mol **2a** und 0,01 Mol Malonsäuredimethylester werden in wenig Methanol mit 0,5 ml einer 5 proz. Natriummethylatlösung versetzt und zum Sieden erhitzt. Beim Abkühlen kristallisiert

5a aus. Ausbeute 75 % d. Th., Schmp. 158° (Methanol).

$C_{21}H_{22}O_6S$ (402,5); Ber.: C 62,77 H 5,50 S 7,96; Gef.: C 62,33 H 5,61 S 7,61.

Identisches **5a** wird erhalten, wenn **4a** in Methanol mit wenig Methylatlösung kurz zum Sieden erhitzt wird.

IR (KBr): 1735 S, 1711, 1319, 1130 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,25 (s, 10H), 4,2 (m, 4H), 3,52 (s, 3H), 3,27 (s, 3H), 3,08 (m, 2H);
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 168,94, 168,65, 137,69, 129,78, 129,41, 128,53, 127,34, 64,35, 52,34, 51,77, 48,14.

3,5-Di(4-methylphenyl)-4,4-dimethoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5b**)

0,01 Mol **2b** werden mit 0,013 Mol Malonsäuredimethylester und 0,5 ml Triton B Lösung in wenig trockenem Benzol 3 Std. zum Sieden erhitzt. Im Kühlschrank kristallisiert **5b**. Ausbeute 73 % d. Th., Schmp. 220° (Methanol).

$C_{23}H_{26}O_6S$ (430,5); Ber.: C 64,16 H 6,08 O 22,29 S 7,44. Gef.: C 64,20 H 6,08 O 22,48 S 7,39.

IR (KBr): 1719, 1689, 1312, 1130 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,14 (s, 8H), 4,26 (m, 4H), 3,58 (s, 3H), 3,40 (s, 3H), 3,1 (m, 2H), 2,30 (s, 6H).

3,5-Di(3-pyridyl)-4,4-dimethoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5c**)

Wie **5a**, jedoch aus Malonsäuredimethylester und **2c**. Ausbeute 90 % d. Th., Schmp. 130° (Zers., Benzol).

$C_{19}H_{20}N_2O_6S$ (404,4); Ber.: C 56,43 H 4,98 N 6,93 S 7,94; Gef.: C 56,43 H 4,92 N 7,05 S 8,31.

Identisches **5c** wird erhalten, wenn **4c** in Methanol mit wenig Methylatlösung kurz zum Sieden erhitzt wird.

IR (KBr): 1754, 1729, 1299, 1136 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 8,6 (m), 7,5 (m, 8H), 4,25 (m, 4H), 3,65 (s, 3H), 3,39 (s, 3H), 3,17 (m, 2H).

3,5-Diphenyl-4,4-diäthoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5d**)

Wie **5a**, jedoch aus Malonsäurediäthylester und **2a**. Ausbeute 82 % d. Th., Schmp. 121° (Äthanol).

$C_{23}H_{26}O_6S$ (430,5); Ber.: C 64,16 H 6,08 O 22,29 S 7,44; Gef.: C 64,12 H 6,09 O 22,46 S 7,44.

IR (KBr): 1737, 1709, 1318, 1132 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,30 (s, 1oH), 4,5–3,0 (m, 8H, 2 x AB, 1 x ABC), 0,97 (t, 3H), 0,77 (t, 2H), 0,72 (t, 1H).
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): 168,75, 168,47, 137,91, 129,59, 128,81, 128,33, 127,86, 61,33, 61,15, 52,53, 52,07, 48,08, 13,31.

3,5-Di(4-methylphenyl)-4,4-diäthoxycarbonyl-thian-1,1-dioxid (**5e**)

Wie **4b**, jedoch wird die Reaktionsmischung 30 Min. unter Rückfluß gekocht. Ausbeute: 31 % d. Th., Schmp. 162° (Äthanol).

$C_{25}H_{30}O_6S$ (458,6); Ber.: C 65,48 H 6,59 S 6,99; Gef.: C 65,37 H 6,73 S 6,70.

IR (KBr): 1730, 1700, 1305, 1138 cm^{-1}.
^{1}H-NMR ($CDCl_3$): 7,15 (s, 8H), 4,3 u. 3,1 (m, 6H), 4,1 (q, 2H, J = 7 Hz), 3,8 (q, 2H, J = 7 Hz), 2,32 (s, 6H), 1,00 u. 0,83 (t, je 3H, J = 7 Hz).

Anschrift: Prof. Dr. H.-H. Otto, 3550 Marburg, Marbacher Weg 6. [Ph 508]

E. Röder und P. Hoechst*

1,2-Cyclisierungsreaktionen an Indolderivaten, 3. Mitt.:

Zur Kondensation von 3-Methyl-indol mit Ketonen

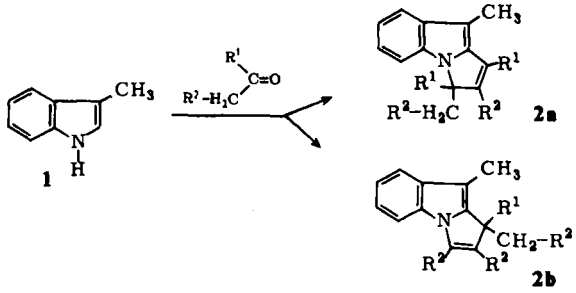
Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Bonn.
(Eingegangen am 18. Oktober 1974).

In Gegenwart von CS_2 bildet 3-Methyl-indol (1) mit $AlCl_3$ einen reaktionsfähigen Komplex, der mit enolisierbaren Ketonen zu Pyrrolo-[1,2-a]indolen reagiert.

Condensation of 3-Methyl-indole with Ketones

In presence of CS_2 3-methyl-indole reacts with $AlCl_3$ to a complex. The condensation of this complex with enolisable ketones leads to pyrrolo-[1,2-a]indoles.

Bei der Umsetzung von Aceton mit Indolderivaten konnten Pyrrolo-indole in guter Ausbeute erhalten werden[1,2]. Es sollte deshalb versucht werden, ob andere Ketone gemäß Formelschema zur Synthese ähnlicher tricyclischer Indolderivate geeignet sind.



* Auszug aus der Dissertation *P. Hoechst*, Bonn 1974.

1 E. Röder, Arch. Pharmaz. *305*, 96 (1972).
2 E. Röder, Arch. Pharmaz. *305*, 117 (1972).