

Gerd Kaupp

Notiz über eine einfache Synthese von *N*-Methyl- und *N,N'*-Dimethyl-indigo

Aus dem Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne, Schweiz *)

(Eingegangen am 25. September 1969)

Die oxydative Dimerisierung von Indoxyl-Anionen verläuft nach einem Elektronen-Transfer-Mechanismus¹⁾. Eine praktische Anwendung dieses experimentellen Befunds besteht in der nahezu quantitativen Synthese der Titelverbindungen **2** und **3** entsprechend dem Formelschema. Als Oxydationsmittel wird vorteilhaft der Einelektronen-Acceptor 2-Chlor-2-nitropropan^{1,2)} eingesetzt³⁾. Die Produkte sind frei von violetten Verunreinigungen und bereits nach einmaligem Umkristallisieren analytisch rein.

Demgegenüber entstehen **2** und **3** unter Autoxydations-Bedingungen nur in mäßigen Ausbeuten zusammen mit 2.3'-Kupplungsprodukten (Indirubinen)^{1,5)}. Da lösliche Indigoderivate (wie **2** und **3**) in basischer Lösung normalerweise sauerstoff- und peroxidempfindlich sind^{1,6)}, ist die Standard-Indigosynthese⁷⁾ von geringem Wert für ihre Darstellung. In der Tat wurden ergiebiger Synthesewege entwickelt^{5,8)}, jedoch konnte bisher von **2** kein quantitatives Absorptionsspektrum erhalten werden⁹⁾, und die bisher publizierten ϵ -Werte von **3**¹⁰⁾ variieren erheblich. Im Hinblick auf das jüngere theoretische Interesse an der Natur des Indigochromophors^{9,11)} dürften die Absorptionsintensitäten der längstwelligen Elektronenübergänge bedeutungsvoll sein. Interessanterweise sind Lösungen von **2** und **3** in Methylchlorid ohne besondere Vorkehrungen stabil. Die asymmetrischen $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbanden bei λ_{\max} 628 nm ($\epsilon = 18500$; $\Delta\nu'_{1/2} = 2350/\text{cm}$) bzw. λ_{\max} 647 nm ($\epsilon = 22000$; $\Delta\nu'_{1/2} = 1700/\text{cm}$) entsprechen planimetrisch ermittelten Oszillatorenstärken¹²⁾ von $f = 0.19$ bzw. 0.19.

*) Neue Adresse: Chemisches Laboratorium der Universität, 78 Freiburg, Albertstraße 21.

¹⁾ G. A. Russell und G. Kaupp, J. Amer. chem. Soc. **91**, 3851 (1969).

²⁾ G. A. Russell und W. C. Danen, J. Amer. chem. Soc. **90**, 347 (1968); L. W. Seigle und H. B. Hass, J. org. Chemistry **5**, 100 (1940).

³⁾ Ein wichtiges Reduktionsprodukt ist das auch durch Oxydation von 2-Nitropropan erhältliche 2,3-Dinitro-2,3-dimethylbutan^{2,4)} (Schmp. 210°; in CCl₄ $\tau = 8.3$).

⁴⁾ C. S. Coe, E. C. Attané und T. F. Doumani, Amer. Pat. 2465974 (1949), C. A. **43**, 4683 (1949); R. J. Hardy, W. S. Lindsay und G. C. Mees, Brit. Pat. 997826 (1965), C. A. **63**, 13075h (1965); H. Shechter und E. B. Roberson, J. org. Chemistry **25**, 175 (1960).

⁵⁾ L. Etinger und P. Friedländer, Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2074 (1912).

⁶⁾ A. Krause, J. Slawek und W. Radecka, Mh. Chem. **97**, 855 (1966); A. Krause, S. Zielinski und W. Skupinowa, ebenda **97**, 1193 (1966).

⁷⁾ K. Holzach, Angew. Chem. A **60**, 200 (1948).

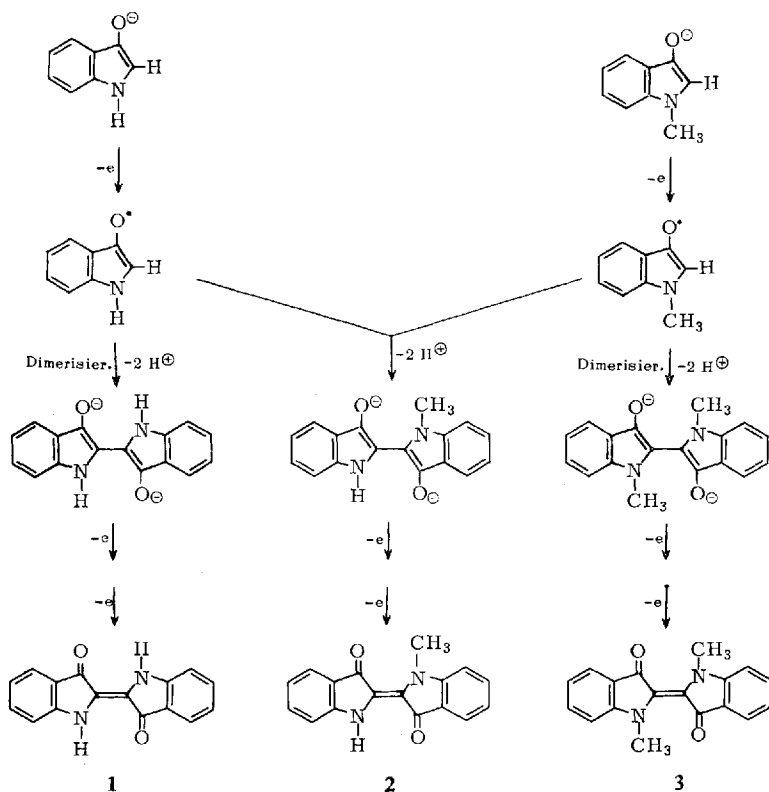
⁸⁾ R. Pummerer und F. Meininger, Liebigs Ann. Chem. **590**, 173 (1954); E. Giovannini und T. Lorenz, Helv. chim. Acta **41**, 113 (1958).

⁹⁾ W. Lüttke und M. Klessinger, Chem. Ber. **97**, 2342 (1964).

¹⁰⁾ R. Pummerer, F. Meininger, G. Schrott und H. Wagner, Liebigs Ann. Chem. **590**, 195 (1954); R. Pummerer und G. Marondel, ebenda **602**, 228 (1957).

¹¹⁾ H. Hermann und W. Lüttke, Chem. Ber. **101**, 1715 (1968); W. Lüttke, H. Hermann und M. Klessinger, Angew. Chem. **78**, 638 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 598 (1966).

¹²⁾ H. A. Staab, Einführung in die theoretische organische Chemie, 2. Aufl., S. 299, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1960.



Bei der gekreuzten Oxydation entstehen die Farbstoffe **1**, **2** und **3** im statistischen Verhältnis 1:2:1. Dies ist ein weiterer Hinweis auf mechanistische Äquivalenz bei der Oxydation von Indoxyl und *N*-Methyl-indoxyl und schließt erneut¹⁾ *Indolon* als Zwischenprodukt der Indigosynthese aus. Neben der im Formelschema angedeuteten Dimerisierung der Indoxyl-Radikale kann die Leukostufe wahrscheinlich auch durch Radikal-Anion-Kopplung mit nachfolgender Oxydation erreicht werden (vgl. l. c.¹⁾). Eine experimentelle Unterscheidung zwischen diesen Möglichkeiten wird vor allem durch Elektronenübertragung von Indoxyl-Anionen auf Indigofarbstoffe erschwert. Die dabei entstehenden Radikal-Anionen^{1,13)} lassen sich auch im Fall des *N*-Methyl-indoxyls ESR-spektroskopisch nachweisen.

Diese Arbeit wurde teilweise im Department of Chemistry, Iowa State University Ames, Iowa 50010 (USA), durchgeführt und dort zum Teil von einem *National Science Foundation* Grant an Prof. Dr. G. A. Russell unterstützt. Der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danke ich für eine Reisekostenbeihilfe.

¹³⁾ G. A. Russell, R. Konaka, E. T. Strom, W. C. Danen, K. Y. Chang und G. Kaupp, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 4646 (1968).

Beschreibung der Versuche

N,N'-Dimethyl-indigo (3): Unter völligem Sauerstoffausschluß werden 378 mg (2.0 mMol) *N*-Methyl-*O*-acetyl-indoxyl⁵⁾ in 25 ccm absol. Methanol nacheinander mit 300 mg (7.0 mMol) Natriummethylat und 2 ccm (ca. 20 mMol) 2-Chlor-2-nitro-propan²⁾ vermischt. Man läßt 30 Min. stehen, vervollständigt die Abscheidung von 3 durch Zugabe von 250 ccm CO₂-gesätt. Wasser bei Eiskühlung und filtriert unter einem Kohlensäurestrom. Ausb. 273 mg (94%) 3 (spektrometrisch). Aus Heptan (unter N₂) kupferglänzende Nadeln. Zers. ab 182° (Kofler-Block) (Lit.⁸⁾: 182–183°. Molekülpeak: *m/e* 290.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) 254 (20500), 288 (20000), 303 (22000), 337 sh (8600), 403 (2200), 427 (2200), 647 nm (22000).

N-Methyl-indigo (2): 350 mg (2.0 mMol) *O*-Acetyl-indoxyl und 378 mg (2.0 mMol) *N*-Methyl-*O*-acetyl-indoxyl läßt man wie oben mit 14 mMol Natriummethylat und 4 ccm 2-Chlor-2-nitro-propan in 50 ccm Methanol reagieren. Nach Zugabe von 10 ccm CO₂-gesätt. Wasser wird mit Kohlensäure neutralisiert, filtriert und mit Methanol nachgewaschen. Die grüne Mutterlauge enthält 94 mg (0.34 mMol; 34%) 3. Der Filterrückstand wird mit 1 l Benzol extrahiert und durch erneute Filtration werden 100 mg (0.38 mMol; 38%) 1 und in der Mutterlauge 340 mg (1.23 mMol; 62%) 2 erhalten. Aus Benzol/Heptan blaue Nadeln von 2, Schmp. 254° (Lit.⁸⁾: 254°). Molekülpeak: *m/e* 276.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (ε) 250 (20500), 290 (29000), 297 sh (27500), 332 sh (11000), 334 sh (9200), 443 (1600), 628 nm (18500).

[369/69]