

EKKEHARD WINTERFELDT

Additionen an die Dreifachbindung, III¹⁾**Die Reaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Dimethylsulfoxyd**

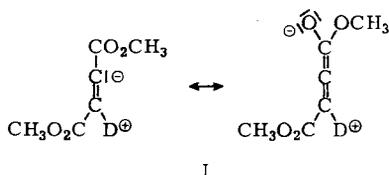
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg

(Eingegangen am 16. November 1964)

Die Struktur zweier kristalliner Betaine, die sich aus Acetylendicarbonsäureester und Dimethylsulfoxyd bilden, wird aufgeklärt und einige Reaktionen dieser Verbindungen werden beschrieben.

Nach Untersuchungen mit tertiären Aminen²⁾ haben wir jetzt die Addition an aktivierte Dreifachbindungen auch auf andere Donatoren ausgedehnt.

Da ganz generell bei der Reaktion von Acetylendicarbonsäureestern mit Donatoren D ein zwitterionisches Teilchen I durchlaufen werden sollte, kann man erwarten, daß auch das Dimethylsulfoxyd — dessen starke Donatorwirkung z. B. die Arbeiten über die solvolytische Oxydation gezeigt haben³⁾ — mit der Dreifachbindung reagiert.



Tatsächlich erhält man nach Erhitzen einer Lösung des Diesters in Dimethylsulfoxyd auf dem Wasserbad beim Aufarbeiten eine kristalline Verbindung, deren Analyse und Mol.-Gew. auf ein 1:1-Addukt der beiden Komponenten und deren salzartige Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, gute Löslichkeit in Wasser) auf Vorliegen eines Betains hinweisen. Das Kernresonanzspektrum⁴⁾ zeigt ein Singulett $\tau = 7.0$ (6) für zwei Sulfonium-Methylgruppen und zwei Singulets bei $\tau = 6.2$ (3) und $\tau = 6.35$ (3) für die beiden Esterfunktionen.

Während auch die weiteren spektralen Eigenschaften (s. Versuchsteil) die Konstitution II nicht eindeutig ausschließen, legen die chemischen Eigenschaften für die Verbindung die Konstitution V nahe⁵⁾.

¹⁾ II. Mitteil.: E. WINTERFELDT, Chem. Ber. **97**, 1959 [1964].

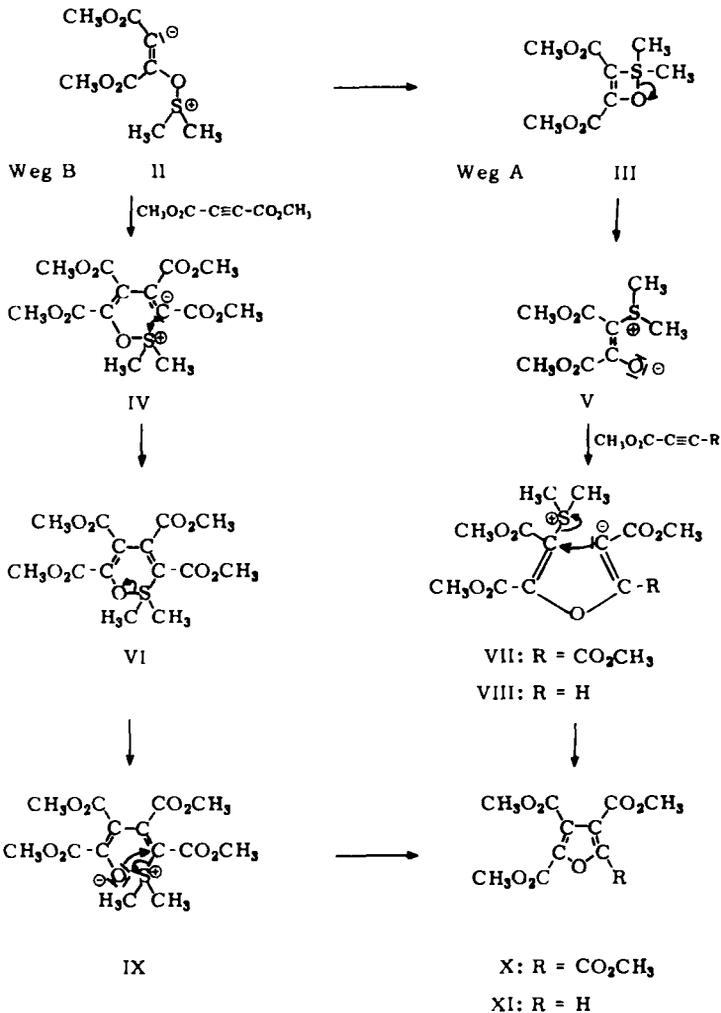
²⁾ E. WINTERFELDT, Chem. Ber. **97**, 1952 [1964].

³⁾ N. KORNBLUM und Mitarbb., J. Amer. chem. Soc. **79**, 6562 [1957]; **81**, 4113 [1959].

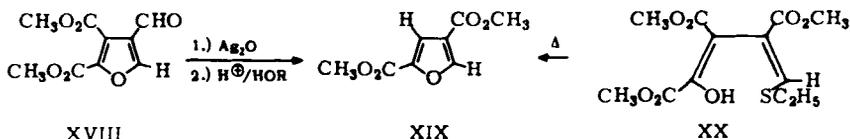
⁴⁾ Die NMR-Spektren wurden in Deuteriochloroform bzw. Tetrachlorkohlenstoff mit dem Varian A 60 vermessen, die τ -Werte sind auf Tetramethylsilan als inneren Standard bezogen, in Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen.

⁵⁾ Für diesen Vorschlag, der anlässlich einer Diskussion in Berlin gemacht wurde, danke ich Herrn Professor Dr. R. HUISGEN.

Zwar kann man die Bildung von Oxalessigester beim Entschwefeln mit Raney-Nickel und von Furantetracarbonsäureester beim Erhitzen mit Acetylendicarbonsäureester auch gut für II verstehen (s. Weg B). Die hohe thermische Stabilität – die Substanz kann bei 180–200° unzerstört im Hochvakuum destilliert werden – und die Tatsache, daß die Substanz von protonenhaltigen Lösungsmitteln nicht sofort protoniert und von Alkylhalogeniden nicht alkyliert wird, lassen der Formulierung II jedoch nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.



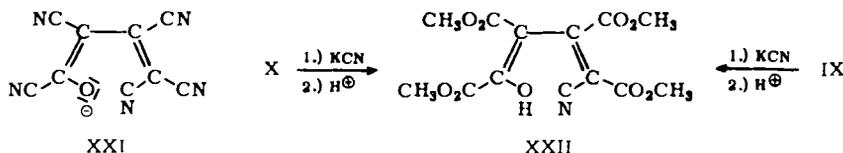
Aus dem Verhalten gegen Säurechloride kann ebenfalls noch kein ganz sicherer Schluß gezogen werden. Mit Thionylchlorid bzw. Oxalylchlorid bildet sich glatt und in quantitativer Ausbeute das Maleinsäurederivat XII, dessen Struktur mit NMR-Spektrum ($\tau = 6.1$ (3), $\tau = 6.22$ (3), $\tau = 7.68$ (3)) und UV-Spektrum sowie der Ana-



Da der Triester bzw. die entsprechende Säure unter den Reaktionsbedingungen absolut stabil ist und auch der Ausgangsaldehyd bei den angewandten Reaktionsbedingungen ohne Silberoxyd nicht verändert wird, bleibt nur der Schluß, daß der Furanring geöffnet wurde. Nach Untersuchungen von S. TROFIMENKO⁸⁾ ist das aus der Aldehydstufe ohne weiteres möglich; aus dieser Form könnte die Carboxylgruppe in 3-Stellung durch Decarboxylierung eliminiert werden. Diese Annahme wird durch einen Befund von F. LINGENS und R. HANKWITZ gestützt⁹⁾, die beim Erhitzen von XX ebenfalls u. a. den Diester XIX erhielten.

Daß aber auch das Primäraddukt II in dieser Reaktion durch Acetylendicarbonester abgefangen werden kann, um dann nach dem Weg B weiter zu reagieren, lehrt eine zweite kristalline Verbindung, die aus den Mutterlaugen von V durch fraktionierte Kristallisation isoliert werden kann.

Die Elementaranalyse deutet auf ein 2:1-Addukt aus Acetylendicarbonsäureester und Dimethylsulfoxyd, und im NMR-Spektrum der Substanz, die sich durch ihre Wasserlöslichkeit wiederum als Betain ausweist, sind neben dem Signal für 2 Sulfonium-Methylgruppen bei $\tau = 6.9$ (6) vier Singulets für vier verschiedene Estergruppen deutlich voneinander abgesetzt bei $\tau = 6.18$ (3), 6.23 (3), 6.27 (3), 6.36 (3). Auch hier spricht die Stabilität des Betains gegen die Konstitution VII, die sich aus V durch Addition des Diesters bilden würde. Auch das UV-Spektrum mit dem Hauptmaximum bei 408 μ ist nicht damit in Einklang zu bringen. Sehr viel wahrscheinlicher ist die Struktur IX, die sich aus dem Betain IV über VI und anschließende Spaltung der S—O-Bindung bilden kann. Durch Destillation im Hochvakuum läßt sich IX ebenfalls in den Tetraester X überführen, eine Reaktion, die jedoch nicht zweifelsfrei zwischen VII und IX zu unterscheiden vermag; immerhin ist es wichtig zu vermerken, daß bei der Umsetzung von V mit dem Acetylendicarbonsäureester niemals das 2:1-Addukt isoliert, noch sein UV-Spektrum während der Reaktion beobachtet werden konnte; bei V handelt es sich nicht um ein Zwischenprodukt. Der Strukturbeweis gelingt schließlich durch Öffnung des Furantriacarbonäureesters mit Kaliumcyanid in Acetonitril. Diese Reaktion wurde kürzlich am Tracyanfuran von O. W. WEBSTER¹⁰⁾ angewandt, der auf diese Weise die Struktur des bei der Hydrolyse von Hexacyanbutadien mit Hydrogencarbonat entstehenden Enolats XXI bewies.



⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. **86**, 1357 [1964].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **670**, 31 [1963].

¹⁰⁾ J. Amer. chem. Soc. **86**, 2898 [1964].

Während das Furantetracarbonsäurenitril durch Rühren bei Raumtemperatur in Acetonitril geöffnet werden kann, mußte man den entsprechenden Ester zwei Tage mit Kaliumcyanid in Acetonitril unter Rückfluß kochen. Selbst dann war die Öffnung noch nicht vollständig; das UV-Spektrum der wäßrigen Phase stimmt nahezu überein mit dem von IX (Hauptmaximum 400 $m\mu$). Nach dem Ansäuern der wäßrigen Phase läßt sich eine kristalline Substanz isolieren; ihre Eigenschaften sprechen klar für die Konstitution XXII. Man beobachtet schwache Acidität und eine stark brückengebundene O—H-Schwingung im IR-Spektrum, außerdem eine positive Fe^{III} -Reaktion; im Kernresonanzspektrum lassen sich vier Singulets bei $\tau = 6.02$ (3), 6.05 (3), 6.08 (3), 6.12 (3) den vier verschiedenen Methylestergruppierungen zuordnen. Diese Verbindung wird auch erhalten, wenn IX in Acetonitril mit Kaliumcyanid gekocht wird. Leider gelingt es nicht, Furantetracarbonsäureester mit Dimethylsulfid als Donator zu öffnen, um auf diese Weise direkt zu IX zu gelangen. Auch längeres Erhitzen auf 200° liefert nicht eine Spur dieser Verbindung.

Herrn Professor Dr. F. BOHLMANN schulde ich Dank für die großzügige Unterstützung und für die vielen klärenden Diskussionen. Dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE und dem ERP-SONDERVERMÖGEN sei für die finanzielle Förderung dieser Arbeit gedankt. Für geschickte Hilfe bei der Durchführung der Experimente danke ich Fräulein A. NAUMANN.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die IR-Spektren wurden in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform mit dem Beckman Recording Spektrophotometer Modell IR 4 und die UV-Spektren in Äther bzw. Methanol mit dem Beckman DK I gemessen. Die Destillationen wurden im Kugelrohr ausgeführt, die angegebenen Siedepunkte sind Luftbadtemperaturen. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Heiztischmikroskop ermittelt. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. FAASS.

Darstellung des Betains V: 20 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester löste man in 100 ccm absol. Dimethylsulfoxyd und erhitzte 5 Stdn. auf dem Wasserbad. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man einen öligen Rückstand, der beim Anspritzen mit Aceton kristallisierte. Ausb. 25 g (81%), Schmp. 142° (aus Aceton). UV-Spektrum: λ_{\max} (e) 260 $m\mu$ (13800). IR-Spektrum: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, 1690, >C=C< 1580/cm. NMR-Spektrum: $-\text{S}(\text{CH}_3)_2$ $\tau = 7.0$ (6), $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.2$ (3), 6.35 (3).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$ (220.2) Ber. C 43.62 H 5.49 S 14.56

Gef. C 43.71 H 5.52 S 14.58 Mol.-Gew. 260 (nach RAST in Campher)

Betain IX: Aus der Mutterlauge des Betains V erhält man nach Anspritzen mit Äther und längerem Aufbewahren im Eisschrank eine zweite kristalline Substanz (4 g) vom Schmp. 160° (aus Aceton). UV-Spektrum: λ_{\max} (e) 220 (10500), 264 (7950), 408 $m\mu$ (12300). IR-Spektrum: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, 1690, >C=C< 1590/cm. NMR-Spektrum: $-\text{S}(\text{CH}_3)_2$ $\tau = 6.9$ (6), $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.18$ (3), 6.23 (3), 6.27 (3), 6.36 (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_9\text{S}$ (362.3) Ber. C 46.61 H 5.01 S 8.85 Gef. C 46.76 H 5.30 S 8.86

Entschwefelung des Betains V: 1.1 g V löste man in 30 ccm Methanol und rührte nach Zusatz von 10 g Raney-Nickel 36 Stdn. bei Raumtemperatur. Anschließend filtrierte man vom Raney-Nickel ab, dampfte i. Vak. ein und ließ den Rückstand mit gesätt. methanolischer

Salzsäure über Nacht stehen. Nach Eindampfen und Destillation i. Vak. erhielt man 480 mg *Oxallessigsäure-dimethylester*, dessen IR-Spektrum sowie dünn- und gaschromatographisches Verhalten mit einem authent. Präparat identisch ist.

Reaktion mit Säurechloriden: 220 mg *V* erhitzte man mit 3.0 ccm des *Säurechlorids* 2 Stdn. auf dem Wasserbad, dann destillierte man das überschüss. Säurechlorid ab und erhielt nach Destillation i. Vak. in allen Fällen in praktisch quantitat. Ausb. die folgenden Umsetzungsprodukte:

a) *Mit Acetylchlorid:* 240 mg *XIII*, Sdp._{0.01} 120°, Schmp. 59° (aus Äther/Petroläther). UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 281.5 m μ (13400). IR-Spektrum: Enolacetat 1780, $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, >C=C< 1610/cm. NMR-Spektrum: $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.1$ (3), 6.27 (3), CH_3CO_2- $\tau = 7.76$ (3), $-\text{SCH}_3$ $\tau = 7.7$ (3).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ (248.2) Ber. C 43.54 H 4.88 S 12.92 Gef. C 43.47 H 4.82 S 12.89

b) *Mit Benzoylchlorid:* 300 mg *XIV*, Sdp._{0.01} 160°, Schmp. 116.5° (aus Äther/Petroläther). UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 231 (19300), 284 m μ (17700). IR-Spektrum: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, >C=C< 1610/cm. NMR-Spektrum: aromatische *o*-Carbonyl-Protonen $\tau = 1.9$ (2), aromatische Protonen $\tau = 2.6$ (3), $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.08$ (3), 6.28 (3), $-\text{SCH}_3$ $\tau = 7.7$ (3).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{S}$ (310.3) Ber. C 54.18 H 4.55 S 10.33 Gef. C 54.15 H 4.47 S 10.24

c) *Mit Thionylchlorid bzw. Oxalylchlorid:* 215 mg *XII*, Sdp._{0.01} 135°, Schmp. 74° (aus Äther/Petroläther). UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 290 m μ (13750). IR-Spektrum: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1720, >C=C< 1570/cm. NMR-Spektrum: $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.1$ (3), 6.22 (3), $-\text{SCH}_3$ $\tau = 7.68$ (3).

$\text{C}_7\text{H}_9\text{ClO}_4\text{S}$ (224.6) Ber. C 37.42 H 4.04 Cl 15.78 S 14.27
Gef. C 37.68 H 4.13 Cl 15.57 S 14.27

β -Methylmercapto-äpfelsäure-dimethylester-benzoat (XVII): 300 mg des *Benzoats XIV* löste man in 5 ccm methanol. Schwefelsäure (10-proz.) und versetzte langsam mit 1 g *Zinkstaub*. Nach 15 Min. Rühren bei Raumtemperatur wurde filtriert, mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Den beim Abdampfen des Lösungsmittels verbleibenden Rückstand kristallisierte man aus Äther/Petroläther und erhielt 180 mg (60%) des *Dihydroproduktes XVII*. Schmp. 66°. UV-Spektrum: λ_{\max} (ϵ) 229 m μ (16100). IR-Spektrum: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, Aromat 1600/cm. NMR-Spektrum: $-\text{SCH}_3$ $\tau = 7.75$ (3), $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.24$ (3), $-\text{S}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}$ $\tau = 6.05$ (1), $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CO}$ $\tau = 4.07$ (1), aromatische Protonen $\tau = 2.6$ (3), *o*-Carbonyl-Protonen $\tau = 2.0$ (2).

$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{S}$ (312.3) Ber. C 53.83 H 5.34 S 10.28 Gef. C 53.91 H 5.00 S 10.48

α -Methoxy- β -methylmercapto-maleinsäure-dimethylester (XV): 500 mg *V* erhitzte man langsam auf 250–260°. Es destillierte dabei ein Öl in die Vorlage, das anschließend i. Vak. destilliert wurde. Sdp._{0.01} 75°, Ausb. 310 mg (62%). Chromatographie an Aluminiumoxyd (Guilini, neutral, Akt.-St. II) mit Petroläther/20% Äther ergab 270 mg Substanz, die dünn- und gaschromatographisch einheitlich war. UV-Spektrum: λ_{\max} 288 m μ (qualitativ). IR-Spektrum: $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750, >C=C< 1610/cm. NMR-Spektrum: $-\text{SCH}_3$ $\tau = 7.8$ (3), $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.2-6.3$ (9).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_5\text{S}$ (220.2) Ber. C 43.62 H 5.49 S 14.56 Gef. C 43.63 H 5.63 S 14.20

Furantetracarbonsäure-tetramethylester (X)

a) 1.00 g *Betain V* erhitzte man mit 3.0 ccm *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* 3 Stdn. unter Rückfluß. Der überschüss. Ester wurde i. Vak. abdestilliert und der Rückstand aus Äther umkristallisiert. Man erhielt 900 mg des *Tetraesters X*. Ausb. 68% d. Th. Das Produkt ist identisch mit authentischem Material.

b) 200 mg *Betain IX* erhitzte man i. Vak. Bei 180° destillierten langsam 110 mg Substanz, die in der Vorlage kristallisierte. Ausb. 70% d. Th., identisch mit dem Produkt aus a) und mit authent. Material.

Furan-tricarbonsäure-(2.3.4)-trimethylester (XI): 1.40 g *V* wurden mit 1.40 g *Propiolsäuremethylester* in 20 ccm Dioxan im Bombenrohr 5 Stdn. auf 150° erhitzt. Anschließend dampfte man ein und erhielt nach Dest. i. Vak. 800 mg des *Triesters XI*, dessen Eigenschaften mit dem von T. REICHSTEIN und Mitarbb.⁶⁾ beschriebenen Produkt übereinstimmen. NMR-Spektrum: $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.05 - 6.15$ (9), α -Furan-H $\tau = 2.0$ (1).

Völlig analog erhielt man aus 1.40 g *V* mit 1.00 g *Propargylaldehyd* 1.26 g des *Aldehyds XVIII*. Schmp. 86.5° (aus Äther/Petroläther). UV-Spektrum: (in Methanol) λ_{max} (e) 237 (11200), 223 m μ (12200). IR-Spektrum: $-\text{CHO}$ 1700, $-\text{CO}_2\text{R}$ 1740/cm. NMR-Spektrum: $-\text{CO}-\text{H}$ $\tau = 1.35$ (1) ($J = 0.8$ Hz), α -Furan-H $\tau = 2.4$ (1) ($J = 0.8$ Hz), $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.05$ (3), 6.1 (3).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_6$ (212.1) Ber. C 50.95 H 3.80 Gef. C 50.6 H 3.93

Furan-dicarbonsäure-(2.4)-dimethylester (XIX): 100 mg *XVIII* gab man zu einer Lösung von 500 mg *Silbernitrat* in 3 ccm Wasser und 3 ccm Äthanol. Unter Rühren versetzte man mit 1 ccm 10-proz. Natronlauge und rührte weitere 12 Stdn. bei Raumtemperatur. Anschließend wurde mit Salpetersäure angesäuert und mehrfach mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung veresterte man mit *Diazomethan* und erhielt nach dem Eindampfen 60 mg *XIX*. Schmp. 109° (Lit.¹¹⁾: 109–110°). NMR-Spektrum: $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.08$ (3), 6.14 (3), α -Furan-H $\tau = 1.85$ ($J = 0.8$ Hz), β -Furan-H $\tau = 2.49$ ($J = 0.8$ Hz).

1-Hydroxy-1.2.3.4-tetrakis-methoxycarbonyl-4-cyan-butadien-(1.3) (XXII)

a) 2 g *Furantetracarbonsäure-tetramethylester* löste man in 60 ccm Acetonitril. Nach Zusatz von 600 mg *Kaliumcyanid* kochte man 48 Stdn. unter Rückfluß. Man dampfte ein, nahm den Rückstand in Wasser auf und schüttelte mehrfach mit Äther aus. Dann säuerte man mit 2*n* HCl an und schüttelte erneut mit Äther aus. Die Ätherphase reinigte man mit Aktivkohle und erhielt beim Eindampfen 600 mg eines Öls, das beim Anspritzen mit Äther langsam kristallisierte. Schmp. 201°. UV-Spektrum: λ_{max} (e) 331 (6500), 277 m μ (15700). IR-Spektrum: $-\text{OH}$ 3300–2800, $-\text{CO}_2\text{R}$ 1750/cm. NMR-Spektrum: $-\text{OCH}_3$ $\tau = 6.02$ (3), 6.05 (3), 6.08 (3), 6.12 (3).

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (329.2) Ber. C 47.43 H 4.6 N 4.26 Gef. C 47.69 H 4.08 N 4.03

b) 362 mg *IX* löste man in 5 ccm Acetonitril und kochte nach Zusatz von 66 mg *Kaliumcyanid* 8 Stdn. unter Rückfluß, anschließend säuerte man an und extrahierte erschöpfend mit Äther. Nach Abdampfen des Äthers blieben 110 mg eines Öls, das nach längerem Stehenlassen in Äther kristallisierte. Das Produkt ist identisch mit der unter a) beschriebenen Substanz.

¹¹⁾ F. FEIST, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1992 [1901].