

Ekkehard Winterfeldt

Additionen an die Dreifachbindung, IX¹⁾

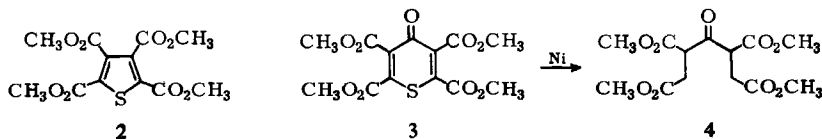
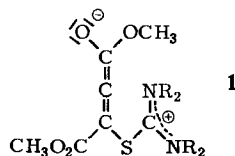
Die Addition von Tetramethylthioharnstoff an Acetylendicarbonester

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin
(Eingegangen am 26. Mai 1967)

Die Produkte der Addition von Tetramethylthioharnstoff an Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Dioxan als Solvens werden beschrieben, die Konstitutionen aufgeklärt und ihre Bildung diskutiert.

Vorangegangene Untersuchungen^{1,2)} zeigen, daß bei der Addition des Thioharnstoffes an Acetylendicarbonsäureester primär der Schwefel die Dreifachbindung nucleophil attackiert unter Ausbildung des Primärkomplexes 1. Daher werden die Stabilisierungsmöglichkeiten eines solchen Komplexes für den Fall untersucht, daß eine Protonierung ausgeschlossen ist, d. h., Acetylendicarbonsäure-dimethylester wird im aprotischen, polaren Solvens (Dioxan) mit Tetramethylthioharnstoff umgesetzt.

Die Lösung färbt sich nach Vereinigung der Reaktionspartner sehr bald dunkel, und nach einiger Zeit kristallisiert eine hellgelbe Verbindung aus. Da im Dünnschichtchromatogramm der Mutterlauge diese wegen ihres stark polaren Charakters recht schwer lösliche Verbindung kaum mehr nachzuweisen ist, statt dessen aber noch einige weniger polare Verbindungen in Erscheinung treten, wurde dieses Substanzgemisch durch Chromatographie aufgetrennt. Petroläther/70% Äther eluierte eine geringe Menge einer sehr gut kristallisierenden Verbindung, nach UV- und IR-Spektrum sowie dünn-schichtchromatographischem Verhalten identisch mit Thiohentetracarbonsäure-tetramethylester (2).



Mit reinem Äther bzw. Äther/5% Methanol wurde eine kristalline Verbindung isoliert, die ebenfalls Schwefel enthielt und im NMR-Spektrum ebenfalls nur zwei Signale für OCH₃-Gruppen bei 6.03 τ [6] und 6.09 τ [6] lieferte.

¹⁾ VIII. Mittel.: E. Winterfeldt und J. M. Nelke, Chem. Ber. 100, 3671 (1967), vorstehend.

²⁾ L. K. Mushkalo und G. Ya. Yangol, Ukrain. chem. J. 21, 732 (1955); C. A. 50, 16751 (1956).

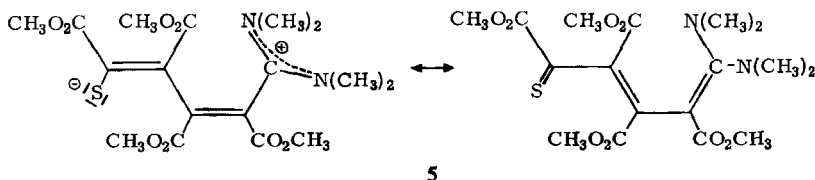
Die Struktur **3** steht mit den analytischen und den spektralen Daten in guter Übereinstimmung und kann durch das Ergebnis der Raney-Nickel-Entschwefelung gesichert werden. Diese Reaktion liefert nach der Destillation ein öliges Produkt, das folgende NMR-Daten zeigt: 5.5 [2] tr, 5.63 [2] tr, 6.23 [6] s, 6.28 [6] s, 6.33 [6] s, 6.36 [6] s und ein verbreitertes Dublett bei 7.05 [8]. Es mußte vermutet werden, daß es sich um das Gemisch von DL-Form und *meso*-Form von **4** handelt, und in der Tat kristallisiert aus dem Gemisch eine reine Verbindung (vermutlich die *meso*-Form), deren NMR-Daten (5.5 [2] tr, 6.23 [6] s, 6.33 [6] s und 7.05 [4] d) diesen Verdacht bestätigen.

Die gleiche Verbindung läßt sich kristallin gewinnen bei der sukzessiven Alkylierung von Acetondicarbonsäure-dimethylester mit Bromessigsäure-methylester. Die Identität wurde durch die IR-Spektren und das dünnschichtchromatographische Verhalten gesichert.

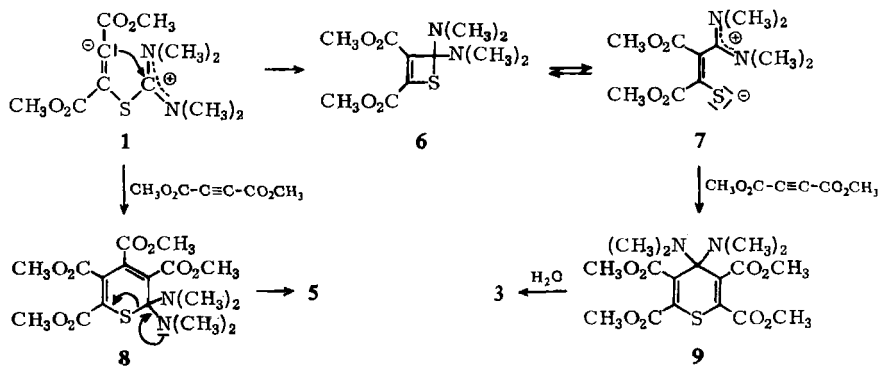
Für die Struktur des zweiten kristallinen Hauptproduktes sind analytische wie spektrale Daten gleichermaßen aufschlußreich. Die Analyse charakterisiert die Verbindung als ein 2:1-Addukt der Summenformel $C_{17}H_{24}N_2O_8S$. Das NMR-Spektrum bestätigt diesen Befund; man beobachtet 4 OCH_3 -Singulets und ein breites 12-Protonen-Signal bei 6.9 τ , das wir den Protonen an den N- CH_3 -Gruppen zuordnen.

Gemeinsam mit der hohen Polarität und dem recht langwelligen UV-Spektrum deuten im IR-Spektrum langwellige Banden bei 1535 und 1605/cm (polare Doppelbindungen, wie z. B. bei vinylogen Amidinen) auf eine dipolare, betainartige Struktur.

Wir schlagen daher für dieses 2:1-Addukt die Formulierung **5** vor.



Zur Bildung der Substanzen **3** und **5** aus dem 1:1-Addukt **1** wäre ganz analog, wie wir das bei ähnlichen Addukten mit Dimethylsulfoxid beschrieben haben^{3,4)}, mit dem Übergang von **1** in **7** über die Vierringzwischenstufe **6** zu rechnen.



³⁾ E. Winterfeldt, Chem. Ber. **98**, 1581 (1965).

⁴⁾ E. Winterfeldt und H. J. Dillinger, Chem. Ber. **99**, 1558 (1966).

Die Bildung von **5** erklärt sich dann über eine 1.4-dipolare Addition⁵⁾ des Diesters an den Primärkomplex **1** zu **8**, das unter Ringöffnung in **5** übergeht, während die Bildung von **3** über eine entsprechende Addition an **7** unter Bildung von **9** zu verstehen wäre. **9** hydrolysiert dann bei der Aufarbeitung bzw. der Chromatographie zu **3**. Die Vermutung liegt nahe, daß der Thiophentetracarbonsäureester **2** ein Folgeprodukt von **5** sein könnte. Versuche, **5** unter den Bedingungen der Reaktion bzw. der Aufarbeitung oder durch Rühren mit dem bei der Chromatographie verwendeten Kieselgel in **2** zu überführen, verliefen jedoch sämtlich erfolglos, so daß eine solche Umwandlung ausgeschlossen werden kann.

Dem ERP-Sondervermögen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten gedankt. Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik danken wir für bereitgestellte Chemikalien und Herrn Professor Dr. F. Bohlmann für beständige Förderung unserer Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden in Chloroform oder in KBr(Pfeßlinge) mit dem Beckman IR-4-Spektrophotometer und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DK I aufgenommen. Die Schmelzpunkte ermittelte man mit der Koflerbank. Die Chromatographie wurde an Kieselgel (Akt.-St. III) durchgeführt. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Umsetzung von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Tetramethylthioharnstoff: Zu einer Lösung von 2.0 g Tetramethylthioharnstoff in 10 ccm Dioxan gab man eine Lösung von 4.0 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester in 2 ccm Dioxan. Nach 48 Stdn. (bei Raumtemperatur) saugte man die ausgefallenen Kristalle ab und erhielt 1.3 g **5** (20%). Schmp. 250° u. Zers. (aus Methylenchlorid).

UV: λ_{\max} (ϵ) 232 (14900), 318 (14800), 386 m μ (4220). IR: C=O 1740, 1680, C=C 1605, 1535/cm. NMR: CO₂CH₃ 6.17 τ [3], 6.26 [3], 6.32 [3], 6.74 [3], N(CH₃)₂ 6.90 [12] (breit).

C₁₇H₂₄N₂O₈S (416.4) Ber. C 49.03 H 5.81 Gef. C 48.48 H 6.14

Die Mutterlauge dampfte man ein und chromatographierte an der 40fachen Menge Kieselgel, wobei man zunächst mit Petroläther/30% Äther einen geringen Vorlauf eluierte (~120 mg), der überwiegend nicht umgesetzten Acetylendicarbonsäure-dimethylester enthielt. Mit Petroläther/70% Äther erhielt man nach dem Abdampfen des Lösungsmittels 90 mg Thiophentetracarbonsäure-tetramethylester, dessen Identität mit authent. Material durch das IR-Spektrum, das UV-Spektrum und das dünnschichtchromatographische Verhalten gesichert wurde. Mit Äther sowie mit Äther/5% Methanol eluierte man schließlich insgesamt 1.5 g **3** (28%), Schmp. 162° (aus Aceton).

UV: λ_{\max} (ϵ) 324 m μ (9800). IR: C=O 1740, C=C 1615, 1555/cm. NMR: CO₂CH₃ 6.03 τ [6], 6.09 [6].

C₁₃H₁₂O₉S (344.3) Ber. C 45.37 H 3.52 S 9.31 Gef. C 45.06 H 3.57 S 9.30

Raney-Nickel-Entschwefelung von 3: 300 mg **3** löste man in 10 ccm Äthanol und 10 ccm Aceton und rührte nach Zusatz von 2 g Raney-Nickel 2 Stdn. bei Raumtemperatur; sodann

⁵⁾ R. Huisgen und K. Herbig, Liebigs Ann. Chem. 688, 98 (1965).

wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. eingedampft und der Rückstand in Äther aufgenommen. Nach mehreren Std. im Eisschrank erhielt man 80 mg **4**, Schmp. 99°.

IR: C=O 1730/cm. NMR: >CH 5.50 τ [2], CO_2CH_3 6.23 [6], 6.33 [6], $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{R}$ 7.05 [4].

Die gleiche Substanz erhielt man, ausgehend von Acetondicarbonsäure-dimethylester, auf folgendem Wege: Zu einer Lösung von 1.1 g *Natrium* in 20 ccm absol. *Methanol* gab man zuerst 8.5 g *Acetondicarbonsäure-dimethylester* und anschließend 8.0 g *Bromessigsäure-methylester*. Man erhitzte eine Stde. auf dem Wasserbad, neutralisierte dann mit wenig Essigsäure, goß in Wasser ein und schüttelte mehrfach mit Äther aus. Nach dem Abdampfen des Äthers i. Vak. destillierte man den Rückstand i. Vak. und erhielt 9.5 g der monoalkylierten Verbindung, Sdp._{0.01} 180° (Kugelrohr).

Ohne weitere Untersuchung gab man diese Substanz zu einer Lösung von 1 g *Natrium* in 20 ccm *Methanol* und fügte dann 6.5 g *Bromessigsäure-methylester* hinzu. Man erhitzte erneut eine Stde. auf dem Wasserbad und arbeitete dann wie oben auf. Aus der Ätherlösung kristallisierten 5.3 g der Verbindung **4**, in allen Eigenschaften identisch mit dem Abbauprodukt von **3**, Schmp. 100° (aus Äther).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_9$ (318.3) Ber. C 49.05 H 5.70 Gef. C 49.14 H 5.59

[239/67]