

ÜBER BILDUNG UND UMSETZUNGEN DES BISHER NICHT ISOLIERBAREN
AZOMETHINDICARBONSÄUREESTERS

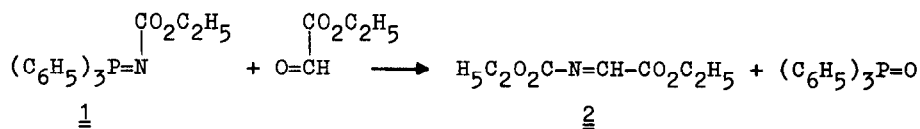
H.Plieninger und Dieter vor der Brück

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Received in Germany 8 July 1968; received in UK for publication 11 July 1968)

Veranlaßt durch eine Veröffentlichung von Bestmann und Zimmermann ¹⁾, in welcher Azomethindicarbonsäureester 2 als Zwischenprodukt angenommen und Äthoxycarbonylamino-maleinsäureester (4) beschrieben wird, möchten wir über unsere Versuche ²⁾ kurz berichten, in denen 2 auf anderem Wege gewonnen wird.

N-Äthoxycarbonylamino-triphenylphosphoran (1) reagiert analog einer Wittig-Reaktion in Tetrahydrofuran (THF) mit Glyoxylsäureester zum Azomethindicarbonsäureester 2 und Triphenylphosphinoxid. Der Ester 2 muß durch Zusatz von Nu-



cleophilen abgefangen werden, da sonst Kondensation mit noch vorhandenem Glyoxylsäureester eintritt.

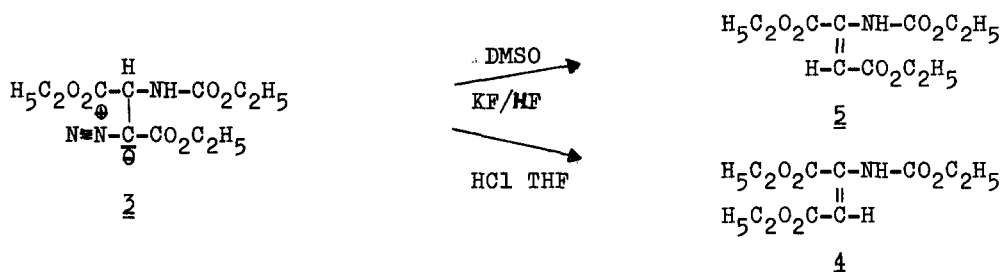
Mit Diazoessigsäureäthylester und 2 entsteht in Tetrahydrofuran durch Addition und Protonenwanderung der Diazoester 3 als gelbliche Verbindung vom Schmp. 38-39°, IR (Film): 3.300/cm (NH), 2100/cm (Diazogruppe), 1730-1690/cm (Estercarbonyl); NMR (CCl₄): Dubletts bei 5 τ (C-H) und 4 τ (N-H), außerdem Signale für 3 Äthoxylgruppen.

Die Verbindung 3 gibt mit HCl in THF unter N₂-Entwicklung den öligen Äthoxycarbonylamino-maleinsäurediäthylester (4), NMR (CCl₄): Signale für 3 OC₂H₅, =CH 4.75 τ (s), NH 0.3 τ (s) (Lit. ¹⁾ =CH 4.75 τ (s), NH 0.45 τ (s)); IR (Film): 1700/cm Estercarbonyl, 3300/cm NH.

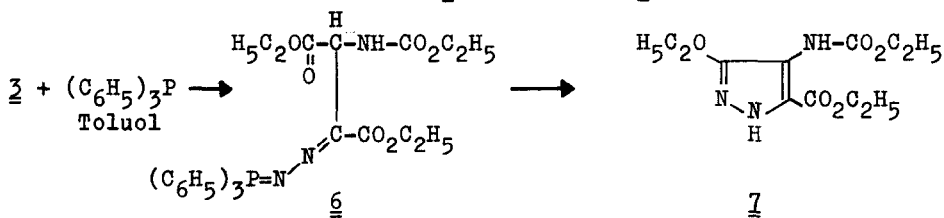
Mit KF/HF in Dimethylsulfoxid erhält man außer 4 den isomeren Äthoxycarbonylamino-fumarsäurediäthylester (5), Schmp. 65°, NMR (CCl₄): Signale für

3 CO_2H_5 , =CH 3.8 τ (s), NH 2.4 τ (s); IR wie beim Isomeren 4. Trennung von 4 und 5 an Silicagel mit Äther/Petroläther.

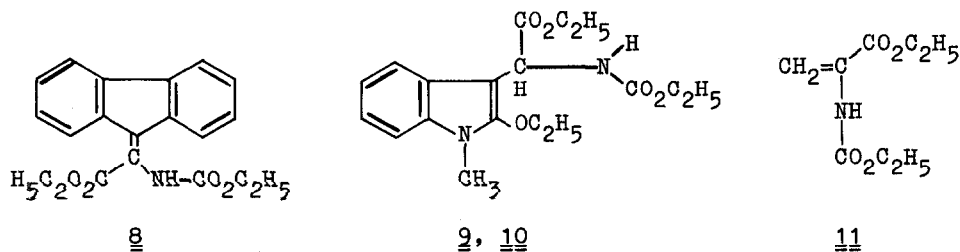
Durch katalytische Hydrierung von 4 und 5 entsteht Äthoxycarbonylaminobernsteinsäure-Äthylester.



Beim Kochen von 3 in Toluol mit Triphenylphosphin entsteht über das bisher nicht isolierte Phosphazin 6 das Pyrazol 7, Schmp. 138°, NMR (CCl_4):



Signale für 3 CO_2H_5 , NH 3.6 τ , NH -1.3 τ .



Allgemein scheinen β -Diazosäureester mit Triphenylphosphin zu Äthoxypyrazolen zu reagieren. So entsteht aus Diazobernsteinsäureester mit Triphenylphosphin 2-Äthoxy-4-äthoxycarbonylpyrazol, Schmp. 60–61°, NMR (CCl_4): Signale für 2 CO_2H_5 , C-H 4 τ (s), NH -1.3 τ (s).

Die Umsetzung von 2 mit Diazofluoren in THF führt unter N_2 -Entwicklung zu 8, Schmp. 143°, IR (Nujol): 3300/cm (NH).

Die Umsetzung von 2 mit N-Methyl-2-äthoxyindol in THF führt zu einem bis 130° thermostabilen Isomerenpaar 9 und 10 (Verhältnis 8:1), das an Silicagel mit Äther/Petroläther getrennt werden kann; 9 Schmp. 56°, 10 Schmp. 76°; IR (Nujol) beide 3500/cm (NH) (bei 9 ist die Bande scharf, bei 10 ist sie breit). Die Art der Isomerie (Atropisomerie?) ist noch unklar.

Bei der Umsetzung von N-Äthoxycarbonylimino-triphenylphosphoran (1) mit Brenztraubensäureäthylester entsteht Äthoxycarbonylamino-acrylsäureäthylester (11), NMR (CCl₄): =CH 4.4 τ (s), NH 2.9 τ (s).

Für alle beschriebenen Verbindungen liegen stimmende Analysen vor.

Literatur:

- 1) H.J.Bestmann und R.Zimmermann, Chem.Ber. 101, 2185 (1968).
- 2) D.vor der Brück, Diplomarbeit, Heidelberg 1966.