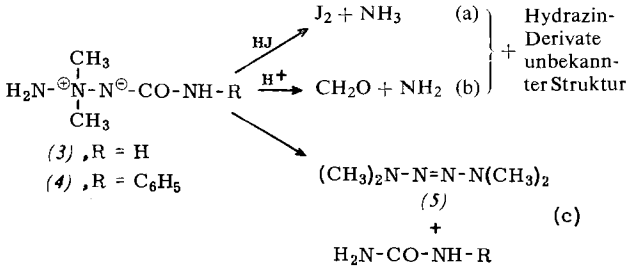
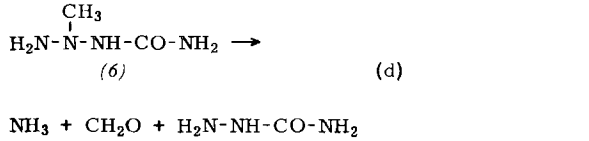
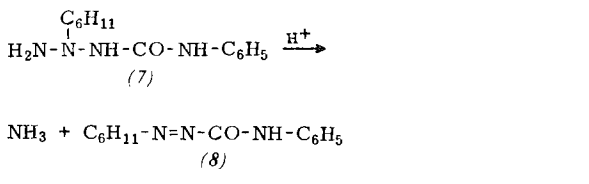


Harnstoff bzw. Phenylharnstoff gebildet werden [Gl. (c)]. Die Verbindung *(5)* wurde gaschromatographisch, Phenylharnstoff durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt, Harnstoff mit Xanthydrol nachgewiesen. Die gleichen Verbindungen bilden sich beim Aufbewahren der kristallinen Substanzen *(3)* und *(4)* bei Raumtemperatur innerhalb einer Stunde. Bei der Schmelzpunktsbestimmung reagiert *(4)* bei 80–85 °C gemäß Gleichung (c) und zeigt dann den Schmelzpunkt des Phenylharnstoffs.

In Analogie zu den von *R. Gösl*[4] aus N,N-Dialkylhydrazinen und Hydroxylamin-O-sulfonsäure erhaltenen 2,2-Dialkyltriazanium-Salzen formulieren wir die Verbindungen *(3)* und *(4)* als Triazaniumbetaine. Der endgültige Strukturbeweis gelang bei den analog aus Monoalkylhydrazinen hergestellten Triazanen. Eine Lösung von *(1a)* und Methylhydrazin in Tetrahydrofuran scheidet kristallines *(6)* aus (Ausbeute 30%; Fp = 63–65 °C). Auch *(6)* oxidiert Jodid zu Jod. Die thermische oder säurekatalysierte Zersetzung führt zu Ammoniak, Formaldehyd und Semicarbazid [Gl. (d)]; letzteres enthält die bei der Triazanbildung geknüpfte N–N-Bindung.



Die Verbindung *(1b)* bildet mit Cyclohexylhydrazin das Triazan *(7)* (Ausbeute 70%). Die für *(6)* nicht streng bewiesene Stellung der Alkylgruppe ist bei *(7)* sichergestellt: Die farblosen Kristalle von *(7)* gehen bei Berührung mit Säure in Sekundenschnelle in gelbe Kristalle (Fp = 89 °C) über; unter NH_3-Abspaltung entsteht die Azoverbindung *(8)*. Der Cyclohexylrest nimmt in *(8)* die Stellung ein, die von der Triazanstruktur *(7)* gefordert wird.



Die Struktur von *(8)* folgt aus der Säurespaltung zu Cyclohexanon (2,4-Dinitrophenylhydrazon: Fp = 162 °C) und 4-Phenylsemicarbazid (Benzylidenverbindung: Fp und Misch-Fp = 180 °C).

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 178]

[1] *E. Schmitz, R. Ohme* u. *G. Kozakiewicz*, Z. anorg. allg. Chem. *339*, 44 (1965).

[2] *E. Schmitz, R. Ohme* u. *S. Schramm*, Tetrahedron Letters *1965*, 1857.

[3] *E. Schmitz* u. *D. Habisch*, Rev. Chim. (Bucarest) *7*, 1281 (1962).

[4] *R. Gösl*, Angew. Chem. *74*, 470 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. *1*, 268 (1962).

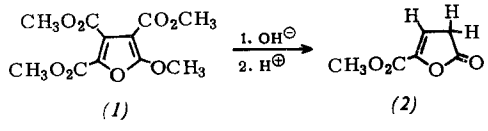
Bildung von 5-Methoxy-2,3,4-furantricarbonsäure-trimethylester aus Acetylendicarbonsäure-dimethylester

Von Priv.-Doz. Dr. E. Winterfeldt und cand. chem. G. Giesler

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Bei Additionsreaktionen mit dem Acetylendicarbonsäure-dimethylester isolierten wir in wechselnden Ausbeuten den Triester *(1)*.

Wir konnten jetzt zeigen, daß dieser Ester sich auch bildet, wenn man Acetylendicarbonsäure-dimethylester allein auf 180 °C erhitzt und daß sich die Ausbeute auf 25% steigern läßt, wenn man das Bombenrohr mit Sauerstoff füllt und die Reaktion mit Kupferpulver katalysiert. Damit wird der etwas komplizierte Mechanismus, den *C. F. Huebner* et al.[1] nach der Isolierung von *(1)* bei Diensynthesen mit Acetylendicarbonsäureester vorschlugen und der das Dien einbezieht, höchst unwahrscheinlich.

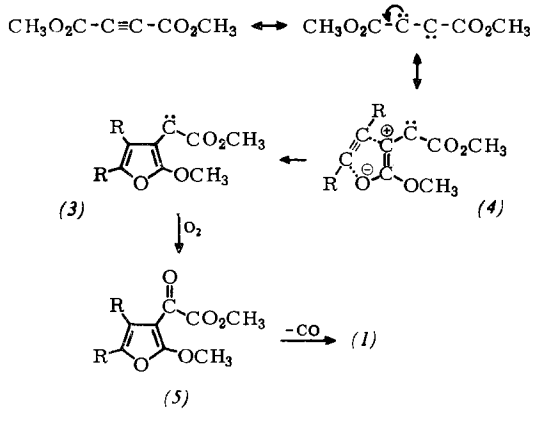


(1): Fp = 121 °C
IR: 1750, 1620, 1590, 1160, 1110, 1070 cm^{-1}
UV: 273 mμ (ε = 15400), Schulter bei 248 mμ (ε = 10900) in Äther
NMR: 5,72 [3], 6,02 [3], 6,12 [3], 6,17 [3] τ.

(2): Fp = 71 °C
IR: 1850, 1830, 1740, 1640 cm^{-1}
UV: 232 mμ (ε = 9850)
NMR: 6,22 [3], 6,60 [2] τ, Dublett-J = 2,5, 2,43 τ, [1] Triplett-J = 2,5.

Die Konstitution *(1)* wird u.a. durch die Bildung von *(2)* bei der Hydrolyse und durch die spektralen Daten belegt.

Die Bildung von *(1)* kann verstanden werden, wenn man annimmt, daß der Acetylendicarbonsäureester in der 1,3-dipolaren Grenzform *(4)* reagiert.



Die Abfangreaktion zum Carben *(3)* findet Parallelen in Untersuchungen von *R. Huisgen* et al.[2] an Diazoderivaten. Der α-Ketoester *(5)* kann dann durch Decarbonylierung in *(1)* übergehen. Folgende Befunde stützen diese Annahme: Sauerstoffausschluß senkt die Ausbeute an *(1)* auf 0,01%, das freigesetzte Kohlenmonoxid kann man nachweisen, *(4)* läßt sich auch durch andere Acetylenverbindungen und *(3)* auch durch Schwefel abfangen.

Eingegangen am 21. März 1966 [Z 181]

[1] *C. F. Huebner, E. Donoghue, L. Dorfman, F. A. Stuber, N. Danieli* u. *E. Wenkert*, Tetrahedron Letters *1966*, 1185.

[2] *R. Huisgen* et al., Chem. Ber. *97*, 2864 (1964).