Die Kristallstruktur der 5-Bis(thiomethyl)methylenmeldrumsäure [1]

The Crystal Structure of 5-Bis(thiomethyl)methylene Meldrum's Acid [1]

Norbert Kuhn[a], Ahmad Al-Sheikh[b], Cäcilia Maichle-Mößmer[a], Manfred Steimann[a] und Kamal Sweidan[c]

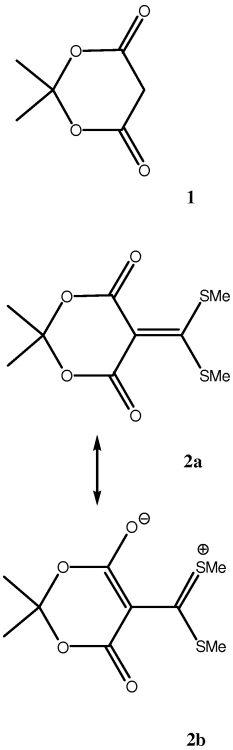
[a] Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen, Germany
[b] Department of Pharmacy, The University of Petra, P. O. Box 961343, Amman, Jordan
[c] Faculty of Pharmacy, Al-Zaytoonah University of Jordan, P. O. Box (130), Amman, Jordan

Reprint requests to Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de, Prof. Dr. A. Al-Sheikh. E-mail: ahmedalsheikh@yahoo.com, or Prof. Dr. Kamal Sweidan. E-mail: kamal_sweidan@hotmail.com

Z. Naturforsch. **2007**, *62b,* 1221 – 1223;
received May 9, 2007

The crystal structure of 5-bis(thiomethyl)methylene Meldrum's Acid (**2**) reveals a zwitterionic nature of the compound apparently influenced by both steric and electronic factors (triclinic space group $P\bar{1}$, $Z = 2$, $a = 5.489(1)$, $b = 7.402(2)$, $c = 14.329(3)$ Å; $\alpha = 82.25(3)$, $\beta = 82.08(3)$, $\gamma = 78.59(3)°$; $V = 561.7(2)$ Å^3).

Key words: Zwitterionic States, Heterocycles, Crystal Structure



Über die Tendenz des heterozyklischen Rings der Meldrumsäure (**1**) und ihrer Derivate [2] zur Übernahme einer negativen Partialladung und die hiermit verbundene Bildung zwitterionischer Strukturen ist mehrfach berichtet worden [1, 3, 4]. In der erstmals von Huang und Chen [5] beschriebenen 5-Bis(thiomethyl)-methylenmeldrumsäure (**2a, b**) lassen sich wegen ihrer zwitterionischen Natur die Thiomethyl-Substituenten durch nukleophile Gruppen ersetzen; dies macht **2** zu einer interessanten Ausgangsverbindung in der organischen Synthesechemie [6 – 9].

Die Ladungstrennung im Molekül von **2** sollte deutlich sichtbare Veränderungen der Neutralstruktur (**2a**) nach sich ziehen. Insbesondere ist eine Störung der koplanaren Anordnung der mit der olefinischen Doppelbindung verknüpften Substituenten zu erwarten (vgl. hierzu [10]). Wir haben deshalb eine Kristallstrukturanalyse von **2** angefertigt (Tab. 1 und 2).

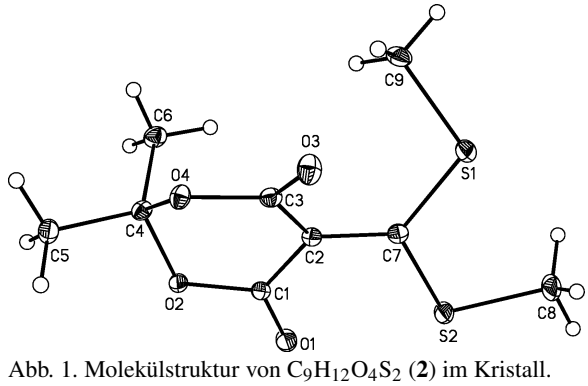


Abb. 1. Molekülstruktur von $C_9H_{12}O_4S_2$ (**2**) im Kristall.

Verbindung **2** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Molekülen in der Einheitszelle. Die Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt die erwartete Faltung des Sechsrings entlang der Achse O(2)···O(4) [Interplanarwinkel O(2)C(4)O(4)/C(1)C(2)C(3) = 59.7(1)°], die auch für die Meldrumsäure selbst [11] beobachtet wird. Die deutliche Verdrillung der Fragmente entlang der formalen olefinischen Doppelbindung wird durch den zugehörigen Interplanarwinkel C(1)C(2)C(3)/S(1)C(7)S(2) = 27.7(1)°

0932–0776 / 07 / 0900–1221 $ 06.00 © 2007 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von **2**.

	2
Summenformel	$C_9H_{12}O_4S_2$
Formelgewicht [g mol^{-1}]	248.31
Messtemperatur [K]	213(2)
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
a [Å]	5.489(1)
b [Å]	7.402(2)
c [Å]	14.329(3)
α [°]	82.25(3)
β [°]	82.08(3)
γ [°]	78.59(3)
V [Å^3]	561.7(2)
Z	2
μ(MoK_α) [mm^{-1}]	0.465
θ-Bereich	3.81 – 24.71
Strukturlösung und Verfeinerung	Direkte Methoden, SHELXTL V5.1(NT)
Gesamtzahl der Reflexe	4000
Symmetrieunabhängige Reflexe	2852
Beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$]	1768
Zahl der Variablen	185
$R1$ [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.038
$wR2$ [alle Daten]	0.093
Restelektronendichte (min/max) [e Å^{-3}]	−0.23/+0.30

abgebildet. Eine Elektronenverteilung im Sinne der polaren Grenzstruktur **2b** ergibt sich auch aus der signifikanten Aufweitung der C–C-Doppelbindung [C(2)–C(7) = 1.390(4) Å], während die gleichfalls von der Ladungstrennung betroffenen C–S- und C–C-Bindungen im Erwartungsbereich der Einfachbindungen liegen (vgl. Tab. 2).

Eine nähere Betrachtung der Molekülstruktur (Abb. 1) zeigt die unterschiedliche Orientierung der Thiomethylgruppen bezüglich der C–C-Doppelbindung. Sie steht ersichtlich in Zusammenhang mit den deutlich differierenden C–C–S-Bindungswinkeln [C(2)–C(7)–S(1) = 125.4(2), C(2)–C(7)–S(2) = 119.7(2)°] und intramolekularen O–S-Kontaktabständen [O(1)···S(2) = 2.71(1), O(3)···S(1) = 3.09(1) Å], die an der Obergrenze des van-der-Waals-Bereichs liegen. Die Aufweitung der zentralen C–C-Doppelbindung kann somit sowohl als Folge der resonanzbedingten Stabilisierung der formalen Ladungen wie auch der sterischen Überfrachtung in ihrer Peripherie angesehen werden.

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [°] von **2**.

S(1)–C(7)	1.728(3)	S(1)–C(9)	1.805(3)
S(2)–C(7)	1.743(3)	S(2)–C(8)	1.808(3)
O(1)–C(1)	1.214(3)	O(2)–C(1)	1.352(3)
O(2)–C(4)	1.445(3)	O(3)–C(3)	1.204(3)
O(4)–C(3)	1.361(3)	O(4)–C(4)	1.436(3)
C(1)–C(2)	1.455(4)	C(2)–C(7)	1.390(4)
C(2)–C(3)	1.466(4)	C(4)–C(5)	1.497(4)
C(4)–C(6)	1.504(4)		
C(7)–S(1)–C(9)	106.2 (1)	C(7)–S(2)–C(8)	104.5(1)
C(1)–O(2)–C(4)	118.7(2)	C(3)–O(4)–C(4)	118.6(2)
O(1)–C(1)–O(2)	117.2(2)	O(1)–C(1)–C(2)	125.8(2)
O(2)–C(1)–C(2)	117.0(2)	C(7)–C(2)–C(1)	120.8(2)
C(7)–C(2)–C(3)	120.7(2)	C(1)–C(2)–C(3)	117.2(2)
O(3)–C(3)–O(4)	117.4(2)	O(3)–C(3)–C(2)	126.2(2)
O(4)–C(3)–C(2)	116.1(2)	O(4)–C(4)–O(2)	108.6(2)
O(4)–C(4)–C(5)	106.4(2)	O(2)–C(4)–C(5)	106.2(2)
O(4)–C(4)–C(6)	111.0(2)	O(2)–C(4)–C(6)	111.0(2)
C(5)–C(4)–C(6)	113.4(2)	C(2)–C(7)–S(1)	125.4(2)
C(2)–C(7)–S(2)	119.7(2)	S(1)–C(7)–S(2)	114.9(1)

Insgesamt bestätigt die Kristallstruktur von **2** das Vorliegen einer nicht-klassischen C–C-Doppelbindung im Sinne einer zwitterionischen Grenzstruktur **2b**. Die hierdurch erzeugte positive Partialladung steht in Einklang mit dem zuvor erwähnten chemischen Verhalten.

Experimenteller Teil

5-Bis(thiomethyl)methylenmeldrumsäure (**2**) wurde nach Literaturangaben [9] erhalten.

CCDC 646169 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten zu **2**. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken der Wilhelm-Schuler-Stiftung für die Förderung dieser Arbeit.

[1] Derivate der Meldrumsäure, 10. 9. Teil dieser Serie: N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2005**, *60b*, 398.
[2] Übersicht: H. McNab, *Chem. Soc. Rev.* **1978**, *17*, 345.
[3] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 381; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 481; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 817; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 129; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, H.-J. Kolb, M. Richter, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 525.
[4] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1245; N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 1541; N. Kuhn, A. Al-Sheikh,

C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, M. Ströbele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 1659.

[5] X. Huang, B. Chen, *Synthesis* **1986**, 967.

[6] Übersicht: W. Doelling, *Science of Synthesis* **2005**, *24*, 461.

[7] A. Ben Cheik, J. Chuche, N. Manisse, J. C. Pommelet, K. P. Netsch, P. Lorencak, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 970; C. O. Kappe, G. Kollenz, R. Leung-Toung, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992** 487; D. W. J. Moloney, M. W. Wong, R. Flammang, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4240; H. Bibas, D. J. W. Moloney, R. Neumann, M. Shtaiwi, P. V. Bernhardt, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2619.

[8] X. Huang, B. Chen, *Synthesis* **1987**, 480; F. Ye, B. Chen, X. Huang, *Synthesis* **1989**, 317; A. J. Blake, G. A. Hunter, H. McNab, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 734; Z. Huang, X. Shi, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1321; F. Chulburu, S. Lacombe, G. Pfister-Guillouzo, A. Ben Cheik, J. Chuche, J. C. Pommelet, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1954; X. Huang, B. Chen, G. Wu, H. Chen, *Synth. Commun.* **1991**, *21*, 1213; M. Beit-Yannai, X. Chen, Z. Rappoport, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 1534; B. Erb, B. Rigo, B. Pirotte, D. Couturier, *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 15.

[9] G. A. Hunter, H. McNab, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1995**, 1209.

[10] P. V. Bernhardt, R. Koch, D. W. J. Moloney, M. Shtaiwi, C. Wentrup, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2002**, 515.

[11] C. E. Pfluger, P. D. Boyle, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1985**, 1547.