

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität  
Stuttgart,  
D-7000 Stuttgart, Pfaffenwaldring 55

## Polymerisationen und Polymerisationsinitiatoren, 16<sup>\*)</sup>

### Einfluß von Thioxo-Gruppen in Barbitursäurederivaten auf die Polymerisationsauslösung von Methacrylsäure-methylester

Von Hellmut Bredereck, Peter Menzel, Rosalinda Argosino und Werner Bihlmaier

Herrn Professor Dr. *Eugen Müller* zum 70. Geburtstag gewidmet

(Eingangsdatum: 2. Dezember 1974)

#### ZUSAMMENFASSUNG:

5-Alkyl-1,3-dimethylbarbitursäuren lösen in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und Luftsauerstoff die radikalische Polymerisation von Methacrylsäuremethylester aus. Die Initiatorwirkung wird durch Thioxo-Gruppen in 2-Stellung etwas verstärkt, in 4- bzw. 4,6-Stellung dagegen stark vermindert. Die Wirkung dieser 4- bzw. 4,6-Thioxobarbitursäuren als Inhibitoren beruht auf der Stabilisierung der primär gebildeten Radikale durch die benachbarten Thioxo-Gruppen, wodurch Weiterreaktion am S-Atom unter Dimerisierung zu Disulfiden erfolgt. Bei der Cu(II)-katalysierten Polymerisationsauslösung wird die Inhibierung durch die Bildung schwerlöslicher Kupfer(I)thioxobarbiturate noch verstärkt.

#### SUMMARY:

In the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cl}^-$  ions as well as atmospheric oxygen 5-alkyl-1,3-dimethylbarbituric acids initiate the radical polymerisation of methyl methacrylate. If a thioxo group is introduced in position 2 of the barbituric acid, initiating capability is slightly increased; thioxo functions in position 4 or 4,6, on the other hand, suppress initiation almost completely. In this case, the radicals formed at C-5 are stabilized by the neighbouring thioxo groups and dimerize at the sulfur atoms, yielding disulfides. Thus, these thiobarbituric acids may act as inhibitors. In the case of Cu(II)-catalyzed initiation, this inhibiting effect is enhanced by formation of almost insoluble Cu(I) thioxobarbiturates.

#### Einleitung

Im Rahmen der Untersuchungen über Polymerisationen und Polymerisationsinitiatoren konnte gezeigt werden, daß CH-aktive Verbindungen des

<sup>\*)</sup> 15. Mitt.: H. Bredereck, R. Franz, B. Krämer, Makromol. Chem. **110**, 12 (1967).

Typs A—CHR—B (wobei A und B elektronenziehende Gruppen und R eine Alkylgruppe darstellen) in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und Luftsauerstoff oder Peroxiden die Polymerisation einer Reihe von Vinylverbindungen auslösen<sup>1)</sup>. Dabei wurde die Bildung von Hydroperoxiden angenommen<sup>1, 2)</sup>, die bei einigen Dimedonderivaten<sup>3)</sup> und bei der 1,3,5-Trimethylbarbitursäure<sup>4)</sup> isoliert, bei Acetylpropionitril<sup>5)</sup> angereichert werden konnten.

In der Reihe der untersuchten CH-aktiven Verbindungen zeigten 5-Alkyl-1,3-dimethylbarbitursäuren entsprechend ihrer leichten Autoxidierbarkeit die beste Initiatorwirkung<sup>1)</sup>.

Die systematische Variation der 5-Alkyl-Substituenten ergab erwartungsgemäß folgende Abstufung



was durch die Zunahme der Radikalstabilisierung und die damit verbundene Reaktivitätsabnahme erklärt werden kann. Darüberhinaus war die Frage nach dem Einfluß der Carbonyl-Gruppen von Bedeutung. In der vorliegenden Mitteilung wird die Initiatorwirkung einiger 5-Alkyl-1,3-dimethylthioxobarbitursäuren untersucht.

#### *5-Alkyl-1,3-dimethylthioxobarbitursäuren*

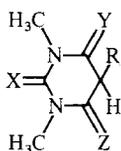
Neben einer 2,4,6-Trithioxobarbitursäure sind jeweils zwei isomere Monothioxo- (2- bzw. 4-) und Dithioxo-Derivate (2,4- bzw. 4,6-) möglich.

Während von den am Stickstoff unalkylierten Barbitursäuren z. T. alle Isomeren synthetisiert wurden<sup>6-8)</sup>, sind von 1,3,5-Trialkylbarbitursäuren bisher nur 2-Monothioxo-Derivate bekannt, die durch saure<sup>9, 10)</sup> oder alkalische<sup>11, 12)</sup> Kondensation von *N,N'*-Dialkylthioharnstoff mit dem entsprechenden 2-Alkylmalonsäure-Derivat leicht zugänglich sind. Die Synthese weiterer Thioxobarbitursäuren analog zur stufenweisen Thionierung von 5,5-Dialkylbarbitursäuren<sup>6, 7)</sup> war bisher ebenso mißlungen wie die Einführung des Schwefels durch Umsetzung der 4-Iminobarbitursäuren mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{P}_4\text{S}_{10}$ <sup>13-16)</sup>.

Durch Verwendung von Tetralin als Lösungsmittel und die damit mögliche Erhöhung der Reaktionstemperatur gelang bei der Thionierung von 5-Cyclohexyl-1,3-dimethylbarbitursäure (2) die gezielte Einführung von einem oder zwei Schwefelatomen, bei 1,3,5-Trimethylbarbitursäure (1) die Einführung von zwei Schwefelatomen. Dabei erfolgt in 2-Stellung auch bei langen Reaktionszeiten kein Schwefeleinbau. Je nach Wahl der Ausgangssubstanz und der Reaktionsbedingungen können die in Tab. 1 aufgeführten gelben Thioxoderivate hergestellt werden.

Polymerisationsergebnisse

Die Polymerisationsversuche mit Methacrylsäure-methylester in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und Luftsauerstoff bei  $25^\circ\text{C}^{1)}$  ergeben bei den in 2-Stellung thionierten Barbitursäuren **3** und **4** eine leichte Erhöhung der Initiatorwirkung gegenüber den schwefelfreien Verbindungen **1** und **2** – die erhaltenen Polymerisate sind leicht gelb – während mit **5** nur noch eine geringe, mit **6**, **7** und **8** überhaupt keine Polymerisation mehr erfolgt (Tab. 1). Der Einbau von Thioxogruppen an den zur CH-aktiven 5-Position nachbarständigen C-Atomen führt also zur Herabsetzung bzw. völligen Verschwinden der Initiatorwirkung.



	1	2	3	4	5	6	7	8
R	$\text{CH}_3$	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$	$\text{CH}_3$	$\text{c-C}_6\text{H}_{11}$
X	O	O	S	S	O	O	O	S
Y	O	O	O	O	S	S	S	S
Z	O	O	O	O	O	S	S	S

Tab. 1. Substanzpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit 5-Alkyl-1,3-dimethylbarbitursäuren verschiedenen Schwefelgehaltes in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  bei  $25^\circ\text{C}^{a)}$

Verbindung	1	2	3	4	5	6	7	8
% Umsatz nach 30 min	27	17	31	25	1	0	0	0

<sup>a)</sup> Genaue Angaben im Exp. Teil.

Die Thioxobarbitursäuren **5–8** wirken sogar als Inhibitoren, wenn man sie der Substanzpolymerisation mit **1** zusetzt (Tab. 2). Dabei nimmt die inhibierende Wirkung mit dem Schwefelgehalt der Barbitursäure zu. Eine ähnliche Abstufung zeigt sich bei der Polymerisationsauslösung mit *tert*-Butylcyclohexylpercarbonat unter Zusatz von **5–8** (Tab. 3) bei  $50^\circ\text{C}$ . In diesem Fall ist der Unterschied zwischen der 4-Thioxobarbitursäure **5** und den in 4,6-Stellung thionierten Derivaten **6**, **7** und **8** noch ausgeprägter.

Tab. 2. Substanzpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit 1,3,5-Trimethylbarbitursäure (**1**), katalytischen Mengen  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cl}^-$  unter Zusatz verschiedener Mengen an Thioxobarbitursäuren **5-8** bei 25°C

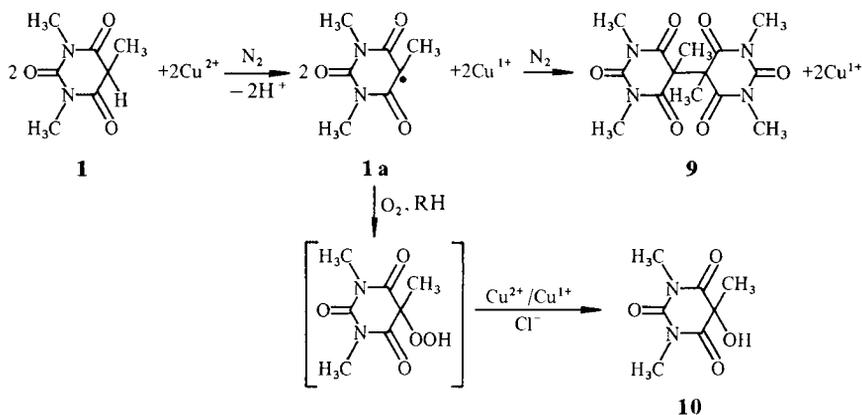
Molverhältnis <b>1</b> /Thioxobarbitur- säure	—	% Umsatz nach 30 min bei Zugabe von			
		<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
1:0	27				
1:0,1		25,6	23,4	12,8	20,5
1:0,2		25,0	17,6	7,6	16,6
1:0,5		11,6	2,2	0	0,1
1:1		3,8	0	0	0

Tab. 3. Substanzpolymerisation von Methacrylsäure-methylester mit *tert*-Butylcyclohexylpercarbonat unter Zusatz verschiedener Mengen an Thioxobarbitursäuren **5-8** bei 50°C

Molverhältnis Initiator/Thi- oxobarbitursäure	—	% Umsatz nach 30 min bei Zugabe von			
		<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>
1:0	27,8				
1:0,1		29,0	22,8	9,8	10,3
1:0,2		25,5	13,0	6,0	< 1
1:0,5		23,7	1,5	2,3	0
1:1		19,8	0	0	0

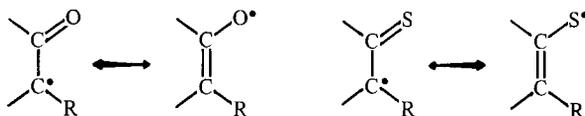
### Untersuchung der Inhibitorwirkung

Die starke Beeinflussung der Initiatorwirkung durch die Einführung von Thioxogruppen wird verständlich, wenn man den Primärschritt der Polymerisationsauslösung durch CH-aktive Verbindungen in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  betrachtet<sup>17, 18</sup>). Setzt man z.B. **1** unter Stickstoff in Methanol mit gleichen Mengen (in mol) an Kupfer(II)acetat um, so entsteht 1,3,5,1',3',5'-Hexamethyl-5,5'-bibarbituryl (**9**) und  $\text{Cu}^{1+}$ , das mit Cuproin nachgewiesen werden kann. Hierbei wird **1** durch  $\text{Cu}^{2+}$  an der CH-aktiven 5-Stellung zum Barbiturylradikal **1a** oxidiert, welches zu **9** dimerisiert. In Gegenwart von Sauerstoff entsteht dagegen aus **1a** intermediär ein Hydroperoxid<sup>4</sup>), welches unter dem Einfluß von  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{1+}$  und/oder  $\text{Cl}^-$  zerfällt. Dabei entsteht vorwiegend 5-Hydroxy-1,3,5-trimethylbarbitursäure (**10**). Findet der Zerfall in Gegenwart geeigneter Monomere statt, so führt dies zur Polymerisation; der Einbau entsprechender Endgruppen ist durch radiochemische Untersuchungen gesichert<sup>19</sup>).

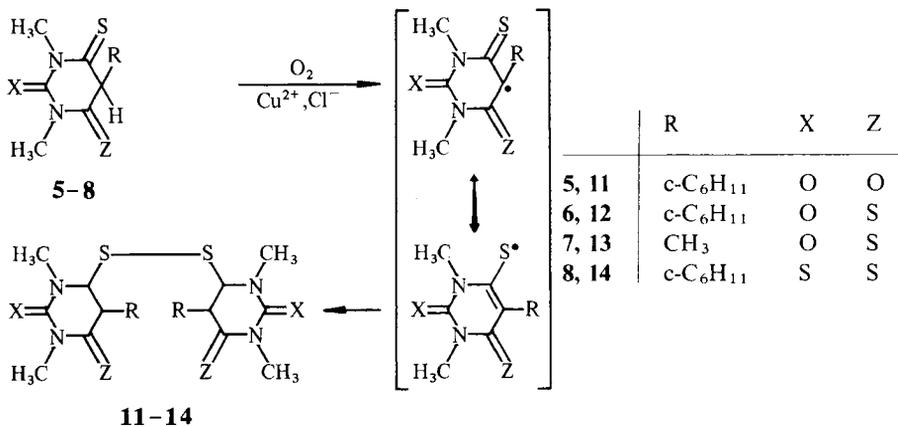


Die Bildung der Verbindungen **9** und **10** weist auf eine erhöhte Spindichte des mesomeriefähigen Radikals **1a** in 5-Stellung hin.

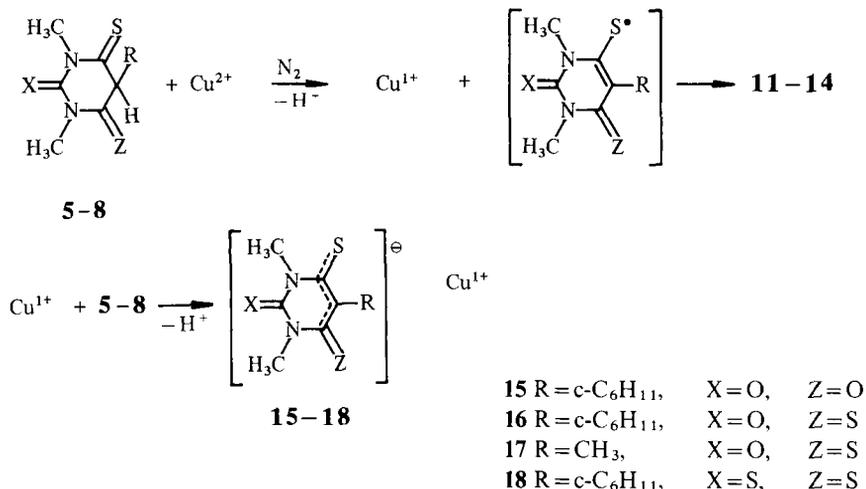
Die Thiobarbitursäuren **5-8** lassen dagegen eine Stabilisierung über die nachbarständige Thioxogruppe mit erhöhter Spindichte am Schwefel erwarten.



Dies wird durch Oxidationsversuche von **5-8** unter reinem Sauerstoff mit katalytischen Mengen Cu<sup>2+</sup> und Cl<sup>-</sup> bestätigt, wobei keine Hydroperoxide, sondern die S-S-Dimeren **11-14** entstehen. Die Struktur dieser Verbindungen ist durch Molekulargewichtsbestimmung, <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren sowie durch alkalische Disulfidspaltung<sup>20)</sup> gesichert.



Die Dimeren **11–14** entstehen auch neben den entsprechenden Kupfer(I)barbituraten **15–18** bei der stoffmengengleichen Umsetzung von **5–8** mit Kupfer(II)-acetat unter Stickstoff. Daß die Bildung von **15–18** durch Reaktion von unumgesetzter Barbitursäure mit  $\text{Cu}^{1+}$  erfolgt, das im Primärschritt der Radikalbildung entsteht, konnte durch direkte Umsetzung mit  $\text{CuCl}$  gesichert werden. In diesem Fall sind die Ausbeuten an den schwerlöslichen Kupfer(I)barbituraten erwartungsgemäß höher.



Diese Reaktion erklärt die starke Inhibierung bei den  $\text{Cu}^{2+}$ -katalysierten Polymerisationen, wobei die im Primärschritt gebildeten  $\text{Cu}^{1+}$ -Ionen durch den großen Überschuss an Thioxobarbitursäure sofort gebunden werden. Darüberhinaus erfolgt die Inhibierung durch die Übertragungsreaktion startfähiger Radikale auf die reaktionsträgeren Thioxobarbitursäuren unter Bildung der Dimeren **11–14**, die auch direkt bei Polymerisationsversuchen isoliert werden konnten.

### Experimenteller Teil

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden mit einem Varian A-60 aufgenommen, die Daten ( $\tau$  in ppm) sind bezogen auf TMS als int. Standard angegeben (aus 0,5 M Lösungen in  $\text{CDCl}_3$ ). Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

s = Singulett, d = Duplett, q = Quadruplett, m = Multiplett.

Die UV-Spektren ( $\lambda_{\max}$  in nm ( $\epsilon$ ),  $10^{-4}$  M Lösungen in  $\text{CHCl}_3$ ) wurden mit einem Cary 14MP aufgenommen.

Die IR-Messungen (KBr) wurden mit dem Perkin-Elmer-Registrierphotometer 221 durchgeführt. Die Angabe der charakteristischen Banden erfolgt in  $\text{cm}^{-1}$ .

### Darstellung der Barbitursäuren

*1,3,5-Trimethylbarbitursäure (1)*: Durch alkalische Kondensation von Methylmalonester mit *N,N'*-Dimethylharnstoff nach l. c.<sup>11)</sup>.

*5-Cyclohexyl-1,3-dimethylbarbitursäure (2)*: Durch hydrierende Alkylierung von 1,3-Dimethylbarbitursäure<sup>21)</sup> mit Cyclohexanon in Gegenwart von Wasserstoff und Raney-Nickel nach l. c.<sup>1)</sup>.

*1,3,5-Trimethyl-2-thioxobarbitursäure (3)*: Durch alkalische Kondensation von Methylmalonester mit *N,N'*-Dimethylthioharnstoff (analog zur Darstellung von **1**): Schmp  $117^\circ\text{C}$  (aus Cyclohexan), hellgelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 6,35$  (q; 5-H), 6,37 (s; N-CH<sub>3</sub>) und 8,43 ppm (d; 5-CH<sub>3</sub>);  $J_{5-\text{H},5-\text{CH}_3} = 7$  Hz.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (186,2)	Ber.	C 45,14	H 5,41	N 15,04	S 17,21
	Gef.	C 44,91	H 5,47	N 14,89	S 17,29

*5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-2-thioxobarbitursäure (4)*: Durch alkalische Kondensation von Cyclohexylmalonester<sup>22)</sup> mit *N,N'*-Dimethylharnstoff (analog zur Darstellung von **1**) Schmp  $75^\circ\text{C}$  (aus Methanol/Wasser), hellgelbe Kristalle.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 6,37$  (s; N-CH<sub>3</sub>), 6,60 (d; 5-H) und 7,6-9,1 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>);  $J_{5-\text{H},5\text{CH}} = 4$  Hz.

UV: 252 ( $\epsilon = 14800$ ) und 282 nm (26000).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (254,3)	Ber.	C 56,67	H 7,13	N 11,01	S 12,60
	Gef.	C 56,73	H 6,99	N 11,26	S 12,50

*5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-4-thioxobarbitursäure (5)*: 13,0 g (0,055 mol) **2** und 17,3 g (0,039 mol)  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  werden in 110 ml siedendem Tetralin 5 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtrieren der heißen Lösung und Stehenlassen über Nacht wird die Lösung dekantiert, mit wäbr. verd. Natriumhydroxid-Lösung extrahiert, der Extrakt filtriert und mit wäbr. Schwefelsäure angesäuert. Ausb. 4,4 g (32%) orangefarbene Kristalle, die nach Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (1/1) 1,9 g (14%) gelbe Nadeln vom Schmp  $116^\circ\text{C}$  ergeben.

$^1\text{H-NMR}$ :  $\tau = 6,07$  (d; 5-H), 6,32 (s; 3-N-CH<sub>3</sub>), 6,72 (s; 1-N-CH<sub>3</sub>) und 7,6-9,1 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>);  $J_{5-\text{H},5-\text{CH}} = 4$  Hz.

UV: 244 ( $\epsilon = 3200$ ) und 295 nm (15140).

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ (254,3)	Ber.	C 56,67	H 7,13	N 11,02	S 12,60
	Gef.	C 56,73	H 7,18	N 11,21	S 12,84

*5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-4,6-dithioxobarbitursäure (6)*: 15,0 g (0,063 mol) **2** und 20,0 g (0,045 mol)  $\text{P}_4\text{S}_{10}$  werden in 125 ml Tetralin 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei **5** erhält man 12,5 g eines orangenen Rohproduktes, das nach Umkristallisieren aus Aceton/Methanol (1/1) 3,0 g (18%) tiefgelbe Nadeln vom Schmp  $107,5^\circ\text{C}$  ergibt.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 5,37$  (d; 5-H), 6,30 (s; N-CH<sub>3</sub>) und 7,6-9,1 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>);  
 $J_{5-H,5-CH} = 4$  Hz.

UV: 255 ( $\epsilon = 12600$ ), 275 (16700) und 318 nm (14600).

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> (270,4)	Ber.	C 53,50	H 6,71	N 10,36	S 23,71
	Gef.	C 53,16	H 6,78	N 10,07	S 23,75

1,3,5-Trimethyl-4,6-dithioxobarbitursäure (7): 7,6 g (0,045 mol) **1** und 10,0 g (0,022 mol) P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> werden bei 180°C in 100 ml Tetralin gegeben. Nach 5 min bei 180°C wird heiß filtriert und wie bei **5** aufgearbeitet; man erhält 5,0 g (55%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 184°C.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 5,93$  (s; 4-SH), 6,27 (s; N-CH<sub>3</sub>) und 7,54 ppm (s; 5-CH<sub>3</sub>). Die Substanz liegt in der tautomeren Enthiolform vor.

IR: 1675 (s; C=O), 1555 (s; C=O) und 2600 cm<sup>-1</sup> (w; S-H).

UV: 264 ( $\epsilon = 4800$ ) und 353 nm (18160).

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> OS <sub>2</sub> (202,3)	Ber.	C 41,57	H 4,98	N 13,85	S 31,70
	Gef.	C 41,66	H 4,92	N 13,94	S 31,94

5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-2,4,6-trithioxobarbitursäure (8): 14,0 g (0,055 mol) **4** und 15,0 g (0,034 mol) P<sub>4</sub>S<sub>10</sub> werden in 50 ml Tetralin langsam auf 180°C und anschließend 20 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufarbeitung wie bei **5** erhält man 3,0 g (19%) orangene Kristalle vom Schmp 78°C.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 5,26$  (d; 5-H), 5,87 (s, N-CH<sub>3</sub>) und 7,6-9,2 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>);  
 $J_{5-H,5-CH} = 5$  Hz.

UV: 262 ( $\epsilon = 15600$ ), 289 (8600) und 352 nm (37600).

C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (286,5)	Ber.	C 50,31	H 6,33	N 9,78	S 33,58
	Gef.	C 50,20	H 6,21	N 10,00	S 33,39

### Substanzpolymerisation

In ein Reagenzglas werden 1,06 mmol des Initiators und 0-1,06 mmol des Inhibitors eingewogen - dem gewünschten Molverhältnis Initiator/Inhibitor entsprechend - und rasch hintereinander 2 ml (1,88 g) gereinigter Methacrylsäure-methylester<sup>23</sup>) und je 0,1 ml der methanolischen Stammlösungen von Dibutylammoniumchlorid (1,98 mg in 0,1 ml) sowie Kupfer(II)acetylacetonat (12 $\gamma$  in 0,1 ml) zugegeben (bei den Umsetzungen mit *tert*-Butylcyclohexylpercarbonat erfolgt kein Zusatz an Kokatalysatoren).

Nach 30 min wird die Polymerisation durch Ausfällen des Polymeren mit einem Methanol/Wasser-Gemisch 3:1 abgebrochen und der Umsatz nach Reinigen und Trocknen des Polymeren gravimetrisch bestimmt<sup>1</sup>).

### Autoxidation

Die Sauerstoffaufnahme wurde in einer speziellen Apparatur<sup>2)</sup> unter denselben Bedingungen wie bei der Substanzpolymerisation (gleiche Initiator- und Kokatalysatorkonzen-

trationen bei 25 °C), jedoch in Isobuttersäure-methylester als inertem Lösungsmittel gemessen. Wegen der präparativen Aufarbeitung wurden 20mal größere Ansätze wie bei der Polymerisation verwendet. Die Dimeren **11–14** konnten beim Einengen der Reaktionslösungen in 14–48proz. Ausb. meist analysenrein erhalten werden; wenn erforderlich, wurde aus Methanol/Aceton (1/1) umkristallisiert.

**5-Hydroxy-1,3,5-trimethylbarbitursäure (10):** Durch Autoxidation von **1**, Ausb. 87%, Schmp 105 °C (aus Äthanol).

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 5,43$  (s; 5-OH), 6,63 (s; N-CH<sub>3</sub>) und 8,28 ppm (s; 5-CH<sub>3</sub>).

IR: 3480 cm<sup>-1</sup> (m; O-H).

C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (186,2)	Ber.	C 45,16	H 5,42	N 15,05
	Gef.	C 45,40	H 5,43	N 15,19

**4,4'-Bis(5-cyclohexyl-1,3-dimethyl-2,6-dioxo-pyrimidinyl)-disulfid (11):** Durch Autoxidation von **5**, Ausb. 48%, Schmp 216 °C, gelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 6,22$  (s; 3-N-CH<sub>3</sub>), 6,70 (s; 1-N-CH<sub>3</sub>) und 7,2–9,1 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

UV: 263 ( $\epsilon = 9800$ ) und 325 nm (7400).

IR: 1560 cm<sup>-1</sup> (s. C=C).

C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub> S <sub>2</sub> (506,7)	Ber.	C 56,87	H 6,76	N 11,06	S 12,65
	Gef.	C 56,73	H 6,71	N 10,83	S 12,87
		rel. mol. Masse 480 (osmometr. in CHCl <sub>3</sub> )			

**4,4'-Bis(5-cyclohexyl-1,3-dimethyl-2-oxo-6-thioxo-pyrimidinyl)-disulfid (12):** Durch Autoxidation von **6**, Ausb. 23%, Schmp 227 °C, rote Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 6,20$  (s; N-CH<sub>3</sub>), 6,22 (s; N-CH<sub>3</sub>) und 7,6–9,1 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

UV: 250 ( $\epsilon = 9500$ ), 318 (13500) und 396 nm (14700).

IR: 1540 cm<sup>-1</sup> (s; C=C).

C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (534,8)	Ber.	C 53,50	H 6,36	N 10,40	S 23,80
	Gef.	C 53,82	H 6,27	N 10,36	S 23,79
		rel. mol. Masse 530 (osmometr. in CHCl <sub>3</sub> )			

**4,4'-Bis(2-oxo-6-thioxo-1,3,5-trimethylpyrimidinyl)-disulfid (13):** Durch Autoxidation von **7**, Ausb. 14%, Schmp 194 °C, gelbe Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 6,27$  (s; N-CH<sub>3</sub>) und 7,54 ppm (s; 5-CH<sub>3</sub>).

UV: 252 ( $\epsilon = 9900$ ), 312 (16400) und 371 nm (16200).

IR: 1675 (s; C=C) und 1560 cm<sup>-1</sup> (s; C=C).

C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub> S <sub>4</sub> (402,6)	Ber.	C 41,70	H 4,52	N 13,92	S 31,89
	Gef.	C 41,40	H 4,68	N 13,45	S 30,05

**4,4'-Bis(5-cyclohexyl-1,3-dimethyl-2,6-dithioxo-pyrimidinyl)-disulfid (14):** Durch Autoxidation von **8**, Ausb. 32%, Schmp 220 °C, rote Kristalle.

<sup>1</sup>H-NMR:  $\tau = 5,82$  (s; N-CH<sub>3</sub>), 5,86 (s; N-CH<sub>3</sub>) und 7,8–9,2 ppm (m; c-C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>).

UV: 290 ( $\epsilon = 52800$ ) und 425 nm (12700).

IR: 1545 cm<sup>-1</sup> (s; C=O).

C <sub>24</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> S <sub>6</sub> (570,9)	Ber.	C 50,48	H 6,00	N 9,82	S 33,70
	Gef.	C 50,28	H 5,83	N 9,88	S 33,49

*Dimerisierung mit Kupfer(II)acetat unter Stickstoff*

5 mmol Kupfer(II)acetat und 5 mmol der Barbitursäure werden in je 60 ml dest. Methanol, welches durch zweistündiges Begasen mit Stickstoff weitgehend von Sauerstoff befreit wurde, teilweise gelöst und unter Rühren vereinigt. Bei den Thioxobarbitursäuren fällt sofort ein ziegelroter oder brauner Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wird noch 3 h bei 50°C unter Einleiten von Stickstoff gerührt, dann über Nacht im Kühlschrank abgekühlt und filtriert. Das Kristallgemisch wird durch Behandeln mit Wasser von unumgesetztem Kupferacetat getrennt, das Filtrat zur Trockne eingeeengt und ebenfalls mit Wasser behandelt. Das gesamte Rohprodukt wird in einer Soxhlet-Apparatur mit Aceton extrahiert. Aus dem Extrakt fallen bei den Thioxobarbitursäuren die roten Dimeren aus – die nach Mischschmp und Spektrenvergleich mit den oben beschriebenen, durch Autoxidation erhaltenen Verbindungen identisch waren – während die Kupfer(I)thioxobarbiturate ungelöst zurückbleiben.

*Umsetzung von*

a) *1,3,5-Trimethylbarbitursäure (1)*: Aus 0,85 g (5 mmol) **1** und 1,0 g (5 mmol) Kupfer(II)acetat · H<sub>2</sub>O erhält man nach obiger Vorschrift 0,16 g (19%) farblose Kristalle des Dimeren *1,3,5,1',3',5'-Hexamethyl-5,5'-bibarbituryl (9)* vom Schmp 261°C.

<sup>1</sup>H-NMR: τ = 6,73 (s; N–CH<sub>3</sub>) und 8,13 ppm (s; 5–CH<sub>3</sub>).

C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> N <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (338,3)	Ber.	C 49,65	H 5,36	N 16,59
	Gef.	C 49,62	H 5,42	N 16,47

b) *5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-4-thioxobarbitursäure (5)*: Aus 1,26 g (5 mmol) **5** und 1,0 g (5 mmol) Kupfer(II)acetat · H<sub>2</sub>O erhält man nach obiger Vorschrift 0,54 g (43%) gelbe Kristalle des Dimeren **11**, Schmp 215°C, und 0,74 g (47%) des Kupfer(I)-5-cyclohexyl-1,3-dimethyl-4-thioxobarbiturates (**15**) in Form eines hellbraunen Pulvers vom Zers.-P. 260°C.

IR: 1680 (s; C=O) und 1600 cm<sup>-1</sup> (s; C=C).

C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> SCu (316,9)	Ber.	C 45,47	H 5,41	N 8,84	S 10,12
	Gef.	C 44,00	H 5,32	N 8,06	S 10,00

c) *5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-4,6-dithioxobarbitursäure (6)*: Aus 1,35 g (5 mmol) **6** und 1,0 g (5 mmol) Kupfer(II)acetat · H<sub>2</sub>O erhält man nach obiger Vorschrift 0,46 g (34%) rote Kristalle des Dimeren **12**, Schmp 226°C und 0,5 g (30%) des Kupfer(I)-5-cyclohexyl-1,3-dimethyl-4,6-dithioxobarbiturates (**16**) in Form eines rotbraunen Pulvers vom Zers.-P. 270°C.

IR: 1690 (s; C=O) und 1405–1500 cm<sup>-1</sup> (bs).

C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S <sub>2</sub> Cu (332,9)	Ber.	C 43,29	H 5,15	N 8,42	S 19,26
	Gef.	C 43,01	H 4,93	N 7,78	S 19,04

d) *1,3,5-Trimethyl-4,6-dithioxobarbitursäure (7)*: Aus 1,0 g (5 mmol) **7** und 1,0 g (5 mmol) Kupfer(II)acetat · H<sub>2</sub>O erhält man nach obiger Vorschrift 0,2 g (20%) braune Kristalle des Dimeren **13**, Schmp 194°C und 0,45 g (34%) des Kupfer(I)-1,3,5-trimethyl-4,6-dithioxobarbiturates (**17**) in Form eines braunen Pulvers vom Zers.-P. 257°C.

IR: 1680 (s: C=O) und 1390–1560  $\text{cm}^{-1}$  (bs).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{OS}_2\text{Cu}$ (264,8)	Ber.	C 31,75	H 3,42	N 10,58	S 24,32
	Gef.	C 31,30	H 3,34	N 10,50	S 24,20

e) 5-Cyclohexyl-1,3-dimethyl-2,4,6-trithioxobarbitursäure (**8**): Aus 1,43 g (5 mmol) **8** und 1,0 g (5 mmol) Kupfer(II)acetat· $\text{H}_2\text{O}$  erhält man nach obiger Vorschrift 0,52 g (36%) rote Kristalle des Dimeren **14**, Schmp 220°C und 0,66 g (38%) des Kupfer(I)-5-cyclohexyl-1,3-dimethyl-2,4,6-trithioxobarbiturates (**18**) in Form eines braunen Pulvers vom Zers.-P. 260°C.

IR: 1350–1490  $\text{cm}^{-1}$  (bs).

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_3\text{Cu}$ (349,0)	Ber.	C 41,30	H 4,90	N 8,01	S 27,60
	Gef.	C 41,26	H 4,86	N 7,94	S 27,40

- <sup>1)</sup> H. Bredereck, B. Föhlich, R. Franz, Makromol. Chem. **92**, 70 (1966)
- <sup>2)</sup> H. Bredereck, B. Fröhlich, R. Franz, D. Tagoe, K. Diebel, B. Krämer, Makromol. Chem. **99**, 96 (1966)
- <sup>3)</sup> H. Bredereck, R. Franz, G. Bauer, Angew. Chem. **80**, 319 (1968)
- <sup>4)</sup> R. Schaefer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1967
- <sup>5)</sup> D. Tagoe, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968
- <sup>6)</sup> H. C. Carrington, J. Chem. Soc. **1944**, 124
- <sup>7)</sup> H. R. Henze, P. E. Smith, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 1090 (1943)
- <sup>8)</sup> D. J. Brown, „The Pyrimidines“, Interscience Publ., New York 1962, p. 251
- <sup>9)</sup> A. J. Vazakas, W. Walden Benetts Jr., J. Med. Chem. **7**, 342 (1964)
- <sup>10)</sup> Japan. 6807949 (1968), Takeda Chem. Industries Ltd., Erf.: S. Senda, H. Fujimura, H. Izumi; C. A. **70**, 11714g (1969)
- <sup>11)</sup> A. C. Cope, D. Heil, D. Peck, C. Eide, A. Arroyo, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 356 (1941)
- <sup>12)</sup> E. Miller, J. C. Munch, F. S. Crossley, W. H. Hartung, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1090 (1936)
- <sup>13)</sup> C. O. Wilson, J. H. Boothe, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 449 (1946)
- <sup>14)</sup> U.S. 2386026 (1945), regents of the university of Minnesota, Erf.: C. O. Wilson, J. H. Boothe; C. A. **40**, 1973 (1946)
- <sup>15)</sup> C. O. Wilson, J. H. Boothe, J. M. Dille, Science **104**, 100 (1946)
- <sup>16)</sup> J. Seemann, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968
- <sup>17)</sup> B. Krämer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1967
- <sup>18)</sup> R. Dörler, Dissertation, Universität Stuttgart, 1970
- <sup>19)</sup> B. Krämer, Dissertation, Universität Stuttgart, 1967
- <sup>20)</sup> J. D. Dutcher, J. R. Johnson, W. F. Bruce, J. Amer. Chem. Soc. **67**, 1736 (1945)
- <sup>21)</sup> H. Blitz, H. Wittek, Ber. Deut. Chem. Ges. **54**, 1035 (1921)
- <sup>22)</sup> E. Hope, W. H. Perkin Jr., J. Chem. Soc. **95**, 1363 (1909)
- <sup>23)</sup> G. V. Schulz, F. Blaschke, Z. Elektrochem. **47**, 749 (1941)