

Reinhard W. Hoffmann*) und Joachim Schneider

Tetramethoxy-äthylen, V¹⁾

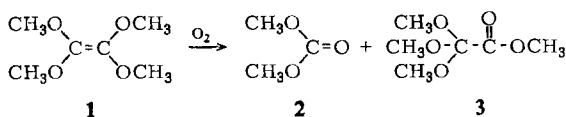
Autoxydation von Tetramethoxy-äthylen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 2. Juni 1967)

Autoxydation sowie Ozonolyse von Tetramethoxy-äthylen (1) ergaben Dimethylcarbonat (2) und Trimethoxy-essigsäure-methylester (3), deren Bildungsweise diskutiert wird. Oxydation von 1 mit Schwefel lieferte die entsprechenden S-analogen Verbindungen.

Beim Umgang mit dem „elektronenreichen“ Olefin²⁾ Tetramethoxy-äthylen (1) fiel auf, daß 1 an der Luft zu Dimethyloxalat oxydiert wurde³⁾. Dies ist aber nicht das Primärprodukt der Autoxydation, denn beim mehrtägigen Stehenlassen von 1 in Lösung bei Luftzutritt unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Säure-Spuren erhielt man kein Dimethyloxalat, sondern 43% Dimethylcarbonat (2) und 29% Trimethoxy-essigsäure-methylester (3). Dimethyloxalat entsteht erst durch Hydrolyse aus 3. Sehr viel rascher ließ sich 1 unter der Einwirkung reinen Sauerstoffs bei 100° oxydieren, wobei sich 2 und 3 in 51- und 39proz. Ausbeute nachweisen ließen. Hierin unterscheidet sich 1 von den Tetraamino-äthylenen, deren Autoxydation neben Tetraalkylharnstoff zu Derivaten des Oxalsäure-bis-amids führt⁴⁾.



Bei der Autoxydation von Olefinen entstehen häufig Epoxide⁵⁾, deren Bildung dann bevorzugt ist, wenn kein allylständiger Wasserstoff vorhanden ist⁶⁾. Auch bei der Autoxydation von 1 ist die Bildung des Epoxids 4 anzunehmen, aus dem 3 durch Umlagerung hervorgehen sollte. Denn bei der Autoxydation von Tetrahalogen-ole-

*) Neue Anschrift: Institut für Organ. Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt.

1) IV. Mitteil.: R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3689 (1967), vorstehend.

2) R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, Chem. Ber. 99, 1892 (1966).

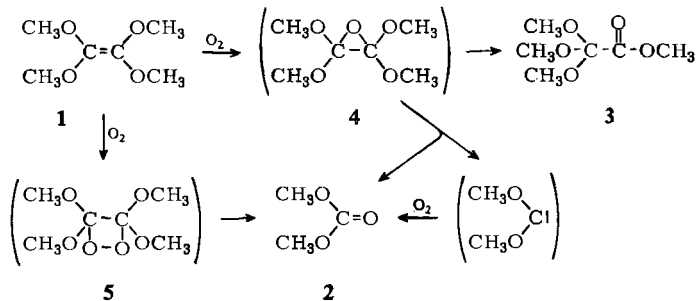
3) R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron [London] 21, 891 (1965).

4) N. Wiberg und J. W. Buchler, Z. Naturforsch. 19b, 5 (1964); H. W. Wanzlick und E. Schikora, Chem. Ber. 94, 2389 (1961); H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman und M. Brown, J. Amer. chem. Soc. 87, 2055 (1965).

5) D. E. Van Sickle, F. R. Mayo, E. S. Gould und R. M. Arluck, J. Amer. chem. Soc. 89, 977 (1967).

6) F. R. Mayo, J. Amer. chem. Soc. 80, 2497 (1958); G. Dittus in Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 404, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965; dort jeweils weitere Literaturhinweise.

finen läßt sich ein Epoxid fassen⁷⁾, das in einer monomolekularen Reaktion⁸⁾ entsprechend zu Trihalogen-acetylhalogeniden umlagert⁹⁾. Um einen unmittelbaren Hinweis auf die Umlagerung von **4** in **3** zu erlangen, versuchten wir **4** dadurch zu erzeugen, daß man **1** mit Reagenzien umsetzte, die nur ein Sauerstoffatom übertragen können. Während Pyridin-*N*-oxid oder *N*-Äthyl-pentamethylenoxaziridin nicht nennenswert mit **1** reagierten, erbrachte die Umsetzung von **1** mit Tetracyan-äthylenoxid¹⁰⁾ 12% **3** und 11% **2**, was die Annahme von **4** als Vorläufer von **3** stützt.



Das Dimethylcarbonat (**2**) könnte bei der Autoxydation von **1** über ein polymeres oder über ein monomeres Peroxid (**5**) entstehen; denn **5** sollte wie andere 1,2-Dioxetane sofort zerfallen¹¹⁾. Andererseits könnte **2** auch durch Spaltung¹²⁾ des Epoxids **4** gebildet werden, wobei das andere Bruchstück, Dimethoxycarben, durch Autoxydation¹³⁾ ebenfalls zu **2** führt.

Die Tatsache, daß bei der Oxydation von **1** mit Tetracyan-äthylenoxid nicht nur **3**, sondern auch **2** gebildet wurde, weist auf die letztere Möglichkeit hin; dagegen bleibt es offen, ob und in welchem Maße **5** oder polymere Peroxide an der Autoxydation von **1** beteiligt sind.

Die Ozonolyse von **1** ergab grundsätzlich dieselben Produkte wie die Autoxydation (vgl. Tab.). Da sich Ozon-Verbrauch und Ausbeute der Oxydationsprodukte innerhalb der Fehlergrenze entsprechen, handelt es sich dabei nicht um eine Ozon-initiierte Autoxydation¹⁴⁾. Die Bildung von **3** weist darauf hin, daß auch bei der Ozonolyse von **1** das Epoxid **4** durchlaufen wurde. Allerdings ist das Auftreten von Epoxiden bei der

7) W. Müller und E. Walaschewsky, Dtsch. Bundes-Pat. 947364, C. A. 53, 4299 (1959).

8) D. M. Frankel, C. E. Johnson und H. M. Pitt, J. org. Chemistry 22, 1119 (1957).

9) H. Cohn und E. D. Bergmann, Israel J. Chemistry 2, 355 (1964); dort weitere Literatur.

10) W. J. Linn und R. E. Benson, J. Amer. chem. Soc. 87, 3657 (1965), beschreiben die Epoxydierung von Tetramethyl-äthylen durch Tetracyan-äthylenoxid.

11) W. H. Richardson, J. W. Peters und W. P. Konopka, Tetrahedron Letters [London] 1966, 5531; M. Schulz, A. Rieche und K. Kirschke, Chem. Ber. 100, 370 (1967).

12) Vgl. die thermische Spaltung von Epoxiden zu Carbenen und Carben-analogen Verbindungen: W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow und C. G. Krespan, J. org. Chemistry 30, 4188 (1965); D. Seyferth und R. Danrauer, Tetrahedron Letters [London] 1966, 189; H. Kagen und I. Lillien, J. org. Chemistry 31, 3728 (1966); J. C. Sheehan und J. H. Beeson, J. Amer. chem. Soc. 89, 362 (1967).

13) P. D. Barlett und T. G. Traylor, J. Amer. chem. Soc. 84, 3408 (1962); dort weitere Literatur.

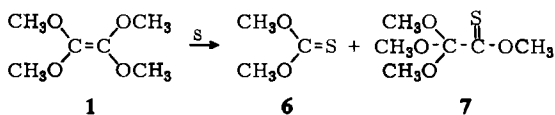
14) K. L. Cordes, Chem. and Ind. 1966, 340; F. Gozzo und G. Camaggi, Tetrahedron [London] 22, 1765 (1966).

Ozonolyse von Olefinen bisher nur selten beobachtet worden¹⁵. Es ist noch unklar, ob Epoxide wie **4** über ein Ozonid entstehen. In diesem Falle sollte bei der Ozonolyse von **1** in Methanol das Trimethoxymethylhydroperoxid gebildet werden¹⁶. Peroxidische Verbindungen ließen sich aber nur zu maximal 15% in der Reaktionslösung nachweisen.

Ozonolyse von Tetramethoxy-äthylen (**1**) bei -70°

Lösungsmittel	Ozon- Verbrauch (% d. Th.)	% Ausb. an	
		2	3
n-Hexan	73	41	33
Chloroform	72	38	39
Methanol	71	17–24	59–65

Das erhaltene Dimethylcarbonat (**2**) dürfte kaum über **4** entstanden sein, dessen Spaltung bei -70° unwahrscheinlich ist. Dementsprechend wurde auch kein Dimethoxycarbonat freigesetzt, wie die Abwesenheit von Orthoameisensäure-trimethylester unter den Produkten der Ozonolyse von **1** in Methanol lehrt.



Gegenüber Schwefel verhält sich **1** wie gegen Sauerstoff: Durch Umsetzung bei 130° erhielt man 4% Dimethylthioncarbonat (**6**) und 63% Trimethoxy-thioessigsäure-*O*-methylester (**7**). Dessen Bildung entspricht völlig der der Trihalogen-thioacetylhalogenide bei der Umsetzung von Tetrahalogen-olefinen mit Schwefel, für die Episulfide als Zwischenstufe angenommen werden¹⁷. Auch in dieser Reaktion steht **1** den Tetrahalogen-olefinen näher als den Tetraamino-äthylenen, deren Umsetzung mit Schwefel ausschließlich zu Thioharnstoff-Derivaten führt¹⁸.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchung.

Beschreibung der Versuche

Oxydation von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Luft: Unter Abschluß durch ein Trockenrohr, das nach außen hin mit Calciumchlorid, nach innen hin mit Kaliumhydroxid beschickt war, ließ man eine Lösung von 1.21 g (8.2 mmol) **1** in 5 ccm Brombenzol 7 Tage stehen. Danach war laut Jod-Test¹⁾ alles **1** umgesetzt. Durch Vergleich der Retentionszeit mit authent.

¹⁵ A. Rosowsky in A. Weissberger, *Heterocyclic Compounds*, Bd. 19 (1), S. 86, Interscience Publ., New York 1964.

¹⁶ R. Criegee und G. Wenner, *Liebigs Ann. Chem.* 564, 9 (1949).

¹⁷ W. J. Middleton, E. G. Howard und W. H. Sharkey, *J. org. Chemistry* 30, 1375 (1965).

¹⁸ H. W. Wanzlick und B. König, *Chem. Ber.* 97, 3513 (1964).

Materialien^{19,20}) ließen sich gaschromatographisch (100-m-Säule mit Polypropylenglykol, 120°, 20 ccm N₂/Min.) 0.39 g (29 %) *Trimethoxy-essigsäure-methylester* (3) und 0.63 g (43 %) *Dimethylcarbonat* (2) mit Chlorbenzol als innerem Standard nachweisen. Dimethyloxalat war abwesend, Dimethoxy-essigsäure-methylester nur in Spuren zugegen.

Oxydation von 1 mit Sauerstoff: Eine Lösung von 0.45 g (3.1 mMol) 1 in 2.5 ccm Chlorbenzol wurde mit 0.14 g Benzol als innerem Standard 8 Std. in einem Bombenrohr mit *Sauerstoff* auf 100° erhitzt. Danach zeigte die gaschromatographische Auswertung (wie oben) die Anwesenheit von 0.20 g (39 %) 3 und 0.28 g (51 %) 2 sowie die Abwesenheit von Dimethyloxalat. 2 wurde gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 100°, 200 ccm He/Min.) abgetrennt und IR-spektroskopisch anhand von authent. Material²⁰) identifiziert.

Zur Gewinnung von 3 wurde durch eine Lösung von 0.94 g (6.3 mMol) 1 in 10 ccm absol. Benzol 5 Tage trockener *Sauerstoff* geleitet. Bei der fraktionierenden Destillation erhielt man 0.19 g (18 %) 3 vom Sdp.₁₂ 84–86°, das anhand eines Vergleichspräparats¹⁹) IR-spektroskopisch identifiziert wurde.

Oxydation von 1 mit Tetracyan-äthylenoxid: Nach Eintropfen von 0.72 g (4.9 mMol) 1 in eine gerührte Suspension von 0.65 g (4.5 mMol) *Tetracyan-äthylenoxid*¹⁰) in 15 ccm wasserfreiem Methylchlorid gingen die Kristalle unter Erwärmung und Braunfärbung in Lösung. Die gaschromatographische Untersuchung (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 95°, bzw. 160°, 200 ccm He/Min.) der Lösung mit Toluol als innerem Standard machte die Anwesenheit von 0.10 g (11 %) 2 und von 0.11 g (12 %) 3 wahrscheinlich. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels zersetzte sich der Rückstand beim Versuch der Destillation bei einer Badtemp. von 120° explosionsartig.

Ozonolyse von Tetramethoxy-äthylen (1)

a) *In n-Hexan*: Ein über P₂O₅ getrockneter und durch eine Kühlfalle von –78° geleiteter Strom (250 ccm/Min.) eines *Sauerstoff/Ozon*-Gemisches (0.24 mMol O₃/Min.) wurde bei –70° in eine Lösung von 1.09 g (7.4 mMol) 1 in 20 ccm absol. n-Hexan geleitet. Die austretenden Gase wurden durch eine Waschflasche mit 100 ccm 5proz. wäbr. Kaliumjodid-Lösung geleitet. Auf diese Weise wurde bis zur eben bleibenden Blaufärbung der Reaktionslösung ozonisiert. Dann wurde für eine halbe Min. das Kühlbad entfernt und anschließend nochmals eine halbe Min. Ozon eingeleitet. Schließlich wurde das nicht verbrauchte Ozon mit Stickstoff aus der Reaktionslösung in die Waschflasche getrieben. Zur Bestimmung des Ozon-Verbrauchs wurde das ausgeschiedene Jod mit 0.1 n Natriumthiosulfat-Lösung titriert. In aliquoten Teilen der Reaktionslösung wurde die Ausb. an 2 gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 145°, 200 ccm He/Min., Toluol als innerer Standard) zu 41%, die an 3 (1.5-m-Säule mit Apiezon L, 135°, 60 ccm He/Min., Brombenzol als innerer Standard) zu 33% bestimmt.

Die beim Fraktionieren der Reaktionslösung bis 100° übergehende Flüssigkeit enthielt 2, wie der IR-spektroskopische Vergleich mit einer Lösung von authent. 2²⁰) in n-Hexan zeigte. Aus dem Destillationsrückstand ließ sich 3 gaschromatographisch (6-m-Säule mit Silikongummi SE 30, 150°, 200 ccm He/Min.) abtrennen und IR-spektroskopisch identifizieren.

b) *In Chloroform*: 0.98 g (6.6 mMol) 1 wurden in 20 ccm absol. Chloroform wie oben ozonolytisch und analysiert.

c) *In Methanol*: 1.11 g (7.5 mMol) 1 wurden bei –40° in 20 ccm absol. Methanol gelöst und wie oben ozonolytisch und analysiert. Die Abwesenheit von Orthoameisensäure-methylester wurde gaschromatographisch (6-m-Säule mit Silikongummi SE 30, 120°, 200 ccm He/

¹⁹) R. Anschütz, Liebigs Ann. Chem. **254**, 1 (1889).

²⁰) Produkt der Fluka AG.

Min.) gesichert. In einem aliquoten Teil der Reaktionslösung wurde nach Zugabe zu Kaliumjodid-Lösung, Versetzen mit Eisessig und Stehenlassen über Nacht durch Titration des freigesetzten Jods der Gehalt an aktivem Sauerstoff zu 1.15 mMol bestimmt.

Oxydation von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Schwefel: 1.26 g (8.5 mMol) **1** wurden mit 0.64 g (20 mMol) getrocknetem Schwefel in 5 ccm absol. Chloroform in einem Bombenrohr unter Stickstoff 8 Std. auf 130° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter Stickstoff abdestilliert, worauf im Destillat der Gehalt an *Dimethylthioncarbonat (6)* anhand einer Vergleichsprobe³⁾ gaschromatographisch (1-m-Säule mit Polyäthylenglykol 1500, 130–180°, 30 ccm N₂/Min.) zu 70 mg (4%) bestimmt wurde.

Die Vakuumdestillation des Rückstandes ergab bei 64–68°/3 Torr 0.95 g (63%) *Trimethoxythioessigsäure-O-methylester (7)*, der zur Analyse noch einmal gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 180°, 200 ccm He/Min.) gereinigt wurde. IR-Spektrum (Film): starke Thiocarbonyl-Bande bei 1275 und nur schwache Carbonyl-Bande bei 1760/cm; NMR (CCl₄): $s \tau = 5.87$ und $s 6.72$ (1:3).

C₆H₁₂O₄S (180.2) Ber. C 39.99 H 6.71 S 17.79 Gef. C 40.20 H 6.45 S 17.72

[245/67]