

Ekkehard Winterfeldt und Gerd Giesler

Additionen an die Dreifachbindung, X¹⁾

Die thermische Tetramerisierung des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters

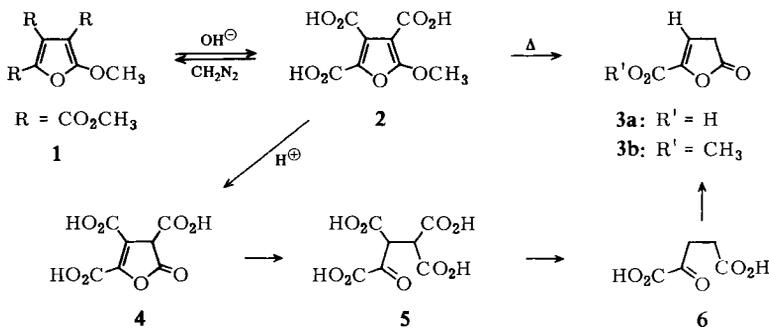
Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Eingegangen am 11. Juni 1968)

Die Struktur des tetrameren Acetylendicarbonsäureesters (**II**) wird aus den Zerfallsprodukten der thermischen Zersetzung und aus dem Massenspektrum der Substanz bestätigt. Die Strukturen der Abbauprodukte werden mit Hilfe chemischer Umwandlungen sowie physikalisch-chemischer Methoden gesichert. Tolan kann in die Tetramerisierung eingeschleust werden. Die Struktur der Reaktionsprodukte der 3 : 1-Kondensationsprodukte von Acetylendicarbonester und Tolan wird diskutiert.

Vor einiger Zeit berichteten wir in einer Notiz über die Isolierung des Furanesters **1**, der in wechselnden Ausbeuten bei thermischen Kondensationsreaktionen mit Acetylendicarbonester isoliert werden konnte²⁾. Eine genaue Untersuchung zeigte, daß die Substanz sich auch beim Erhitzen des Diesters alleine oder in Benzol gewinnen läßt und daß Zusatz von Kupfer- bzw. Nickelsalzen die Ausbeute bis auf maximal 22% erhöht (s. u.).

Die Struktur des Triesters **1** folgt aus den analytischen und spektralen Daten (s. Versuchsteil), wobei im IR-Spektrum die Banden bei 1620 und 1590/cm auf den aromatischen Furanring deuten, während gleichzeitig das Massenspektrum³⁾ durch seine Fragmentarmut einen Aromaten vermuten läßt und auf Grund des deutlich



¹⁾ IX. Mittel.: E. Winterfeldt, Chem. Ber. 100, 3679 (1967).

²⁾ E. Winterfeldt und G. Giesler, Angew. Chem. 78, 588 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 579 (1966).

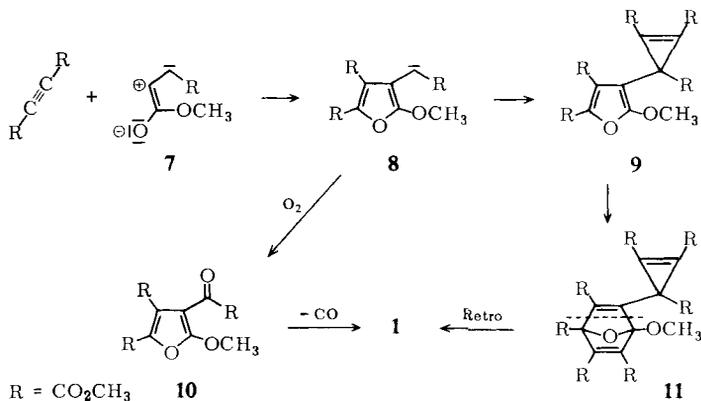
³⁾ Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 bei 70 eV und 200–300° aufgenommen. Herrn Dr. D. Schumann sind wir für die Aufnahme der Spektren sowie für Hochoflösung der wichtigen Fragmente ganz besonders dankbar.

auftretenden Fragments bei 39 ME (Cyclopropenium-Ion)⁴⁾ den Verdacht ebenfalls auf einen Furankern lenkt.

Daß tatsächlich ein Triester vorliegt, zeigt die alkalische Verseifung, die die Tri-säure **2** liefert, aus der sich mit Diazomethan **1** zurückgewinnen läßt. Für die Strukturzuweisung ist der Befund wichtig, daß **2** bei langsamer Destillation in das Enollacton **3a** übergeht, dessen Diazomethan-Behandlung den Methylester **3b** liefert. Die Struktur **3b** ist aus dem IR- und dem Kernresonanzspektrum⁵⁾ (s. Versuchsteil) ablesbar. Die IR-Banden bei 1850, 1830, 1740 und 1640/cm stehen mit der angegebenen Struktur gut im Einklang.

Die Bildung ist über Ringöffnung zur Tetrasäure **5** zu verstehen, in der zwei Carboxylgruppen Malonsäure- bzw. Acetessigsäure-Habitus aufweisen und die leicht decarboxyliert wird zu **6**, der direkten Vorstufe des Enollactons **3a**. Diese als Zwischenstufe angenommene Ketoglutarensäure wurde in der Tat isoliert, wenn man die thermische Zersetzung bei tieferer Temperatur (130°) durchführte und erwies sich als identisch mit authentischem Material.

Zur Bildung des Triesters **1**, die einer Dimerisierung von Acetylendicarbonester unter Verlust eines C-Atoms entspricht, diskutierten wir²⁾ die Abfangreaktion durch ein Molekül des Diesters, die zum α -Carbonyl-carben **8** führen sollte. Als ein möglicher Weg zu **1** bietet sich nun die Weiterreaktion mit Sauerstoff zum entsprechenden α -Ketoester **10** an und dessen Decarboxylierung zum Triester **1**.



Die Entstehung von CO bei der Reaktion ließ sich tatsächlich nachweisen. Versuche, durch Sauerstoffausschluß die Bildung von **10** zu verhindern, lieferten zwar in ersten Versuchen ermutigende Resultate, bei Durchführung von Versuchsreihen jedoch, mit und ohne Sauerstoff unter standardisierten Bedingungen, zeigte sich, daß die allgemeinen Schwankungen der Ausbeute bisweilen größer waren als der beobachtete Effekt. Das gleiche gilt übrigens für den oben erwähnten Zusatz von Kupfer- bzw. Nickelsalzen.

⁴⁾ H. Budzikiewicz, C. Djerassi und D. H. Williams, Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds, Holden-Day, Inc., San Francisco 1964.

⁵⁾ Die Kernresonanzspektren wurden in Deuteriochloroform mit dem Varian HA 100 vermessen. Tetramethylsilan diente als innerer Standard. Die Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben, in Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen.

In Versuchen, **8** mit Schwefel abzufangen, wurden zwar neben dem aus dieser Reaktion zu erwartenden⁶⁾ Thiophentetracarbonsäureester⁷⁾ noch eine Anzahl schwefelhaltiger, aromatischer Verbindungen erhalten, aber eine Trennung in reine, kristalline Substanzen gelang nicht.

Versuche, ein Disulfid, und zwar Diphenyldisulfid, als Schwefelspender zu verwenden, verliefen völlig unerwartet unter Bildung des Benzol-pentacarbonsäure-pentamethylesters – ein Ergebnis, für das im Moment keine vernünftige Deutung gegeben werden kann.

Diese Untersuchungen wurden aber weniger aussagekräftig, als wir aus Ansätzen, bei denen weniger hohe Temperaturen angewendet worden waren, ein Tetrameres des Acetylendicarbonesters isolierten, das ebenfalls als Vorstufe für den Triester angesehen werden muß, denn beim Erhitzen auf höhere Temperaturen (180°) zerfällt diese tetramere Verbindung u. a. unter Bildung des Triesters **1**. Es wird somit schwierig, den Anteil der beiden Wege zur Bildung von **1** verlässlich abzuschätzen.

Dem Tetrameren können wir auf Grund dieser thermischen Abbaureaktion und der dabei isolierten Produkte die Struktur **11** zuweisen. Diese Substanz ist kürzlich von *Le Goff* und *La Count* beschrieben worden, die die Struktur aus den physikalisch-chemischen Daten herleiteten⁸⁾, von denen vor allem die Cyclopropenbande bei 1880/cm aussagekräftig ist, die anderen Banden und NMR-Signale lassen jedoch nur Schlüsse auf Estergruppen und Doppelbindungen zu, dieses, zusammen mit der von uns postulierten Zwischenstufe **8**, läßt allerdings in der Tat sofort **11** als eine attraktive Möglichkeit erscheinen. Die Bildung wäre dann als Abfangreaktion des Carbens mit Diester einerseits und als Dienreaktion des Furanringes andererseits ein sehr plausibler Vorgang, wobei natürlich über die Reihenfolge der Einzelschritte nichts ausgesagt werden kann.

Wenn auch vom mechanistischen Standpunkt diese Konstitution sehr vernünftig erscheint, so hielten wir doch chemische Belege dieser komplexen Struktur für wünschenswert*). Sie lassen sich am einfachsten aus der thermischen Spaltung von **11** erbringen.

Nach thermischer Zersetzung bei 180° lassen sich durch sorgfältige chromatographische Trennung der Zersetzungsprodukte die Substanzen **1**, **12**, **13** und Acetylendicarbonsäure-dimethylester isolieren, die den beiden möglichen Retro-Dienreaktionen bei A bzw. B entsprechen, wobei jedoch nicht sicher ist, ob die Bildung von **12** und **13** primär durch Retrosplaltung zu **14** bzw. **15** erfolgt, die dann anschließend die Cyclopropen-Furan-Umlagerung erleiden (s. Pfeile in **11**), die von *D'Yakonov* und Mitarbeitern an einer Anzahl von Acyl-cyclopropenen demonstriert wurde⁹⁾, oder ob diese Umlagerung vor der Retro-Dienreaktion abläuft. Wir hoffen, diese Frage noch prüfen zu können.

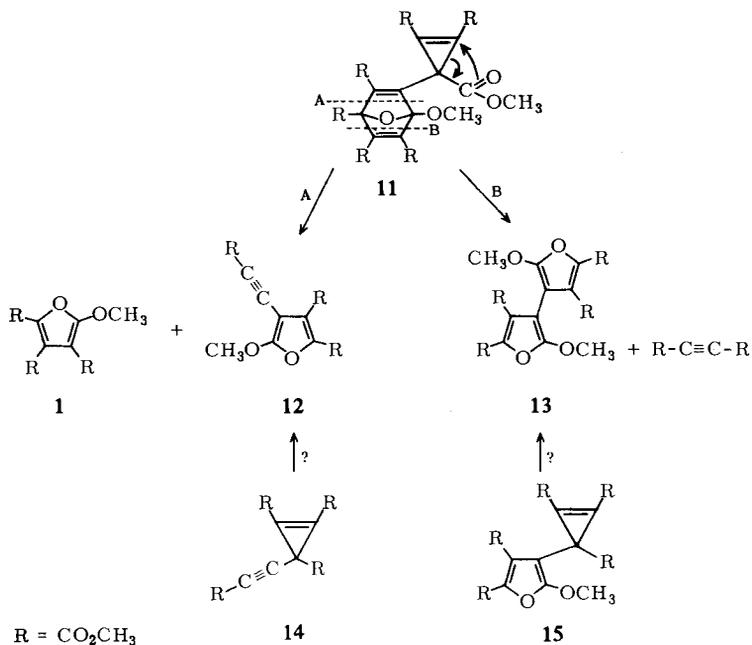
*) Nachdem diese Arbeit zur Publikation gegeben wurde, erschien eine interessante Arbeit von *J. C. Kauer* und *H. E. Simmons*, *J. org. Chemistry* **33**, 2720 (1968), in der wichtige, die Struktur beweisende, chemische Umwandlungen von **11** beschrieben werden.

6) *A. Michael*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **28**, 1633 (1895).

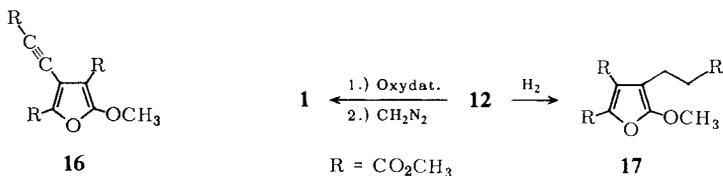
7) Für eine Vergleichsprobe dieser Substanz sind wir Herrn Dr. *O. Scherer* von den Farbwerken Hoechst sehr dankbar.

8) *E. Le Goff* und *R. B. La Count*, *Tetrahedron Letters* [London] **1967**, 2333.

9) *M. J. Komendantov*, *T. S. Smirnova* und *J. A. D'Yakonov*, *Zy. org. Khim.* **3** (10), 1903 (1967).



Die Strukturzuweisung der Zersetzungsprodukte gestaltet sich einfach im Falle von **1** und des Acetylendicarbonsäure-dimethylesters, wo durch Dünnschichtchromatographie und IR-Vergleich die Identität mit authent. Material gesichert wurde. Für die Verbindung **12** ergibt der hochaufgelöste Molpeak des Massenspektrums die Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_8$. Neben der typischen Abspaltung von Methanol (265 ME) erscheint als Basisspitze ein Fragment bei 69 ME, das der Zusammensetzung $\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ entspricht. IR-Banden bei 1590 und 1620/cm deuten auf den Aromaten; die hohe Intensität der bei 2230/cm auftretenden IR-Bande ist nur mit einer carbonyl-konjugierten Dreifachbindung vereinbar.



Die Tatsache, daß **12** bei der Oxydation nach Veresterung **1** liefert, belegt zwar den 5-Methoxy-furan-Kern, läßt aber noch drei Anknüpfungspunkte für die Acetylen-gruppierung offen. Die 2-Position kann man aus dem UV-Spektrum von **12** ausschließen, das mit $292\text{ m}\mu$ um $16\text{ m}\mu$ kürzerwellig liegt als entsprechende Modellverbindungen¹⁰ und nur mit einer in 3- bzw. 4-Stellung substituierten Verbindung vereinbar ist.

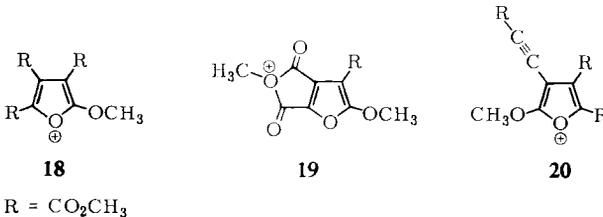
¹⁰ R. Andrisano und G. Pappalardo, Gazz. chim. ital. **85**, 391 (1955).

Um nun auch noch die 3-Stellung (**16**) auszuschließen, haben wir die Tetrahydroverbindung **17** dargestellt. Während bei **12** das Signal der aromatischen Methoxygruppe bei τ 5.76 (3) auftritt, erscheint es in **17** bei τ 5.96 (3). Die tiefe Lage bei **12** ist also durch die Anisotropie der Dreifachbindung hervorgerufen und wäre bei der Alternativ-Form **16** nicht zu erwarten.

Das Kernresonanzspektrum der Verbindung **13** zeigt nur drei Signale für aromatische Äther- sowie Estergruppen bei τ 5.96, 6.14 und 6.20 im Verhältnis 6 : 6 : 6. Da die Verbindung im IR- und UV-Spektrum große Ähnlichkeit mit **1** zeigt und das Massenspektrum die Elementarzusammensetzung $C_{18}H_{18}O_{12}$ belegt, ist klar, daß eine symmetrische Verbindung vorliegt.

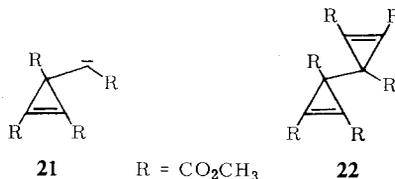
Bei allen Zersetzungen wurde außerdem ein Produkt unbekannter Struktur der Summenformel $C_{21}H_{22}O_3$ isoliert, das vermutlich durch Addition von Methanol an eine Dreifachbindung gebildet wird. Im NMR-Spektrum erkennt man dementsprechend ein olefinisches Proton bei τ 5.30 (1).

Auch das Massenspektrum von **11** steht gut mit der angegebenen Struktur im Einklang. So zeigt es deutlich die Spitze bei 272 ME, die der Gruppierung **18** entspricht, und das daraus hervorgehende Fragment bei 241 ME (**19**) stellt die Basisspitze des Massenspektrums dar. Auch der andere Molekülteil, nämlich das Fragment der Massenzahl 296 (**20**), tritt als deutliche Spitze auf.



Der Verlust einer Methoxycarbonyl-Gruppe gibt Anlaß zu einem Fragment bei 509 ME, und die diesem Übergang entsprechende metastabile Spitze erscheint bei 456. Hervorzuheben ist noch eine intensive Spitze bei 437 ME, die der Eliminierung des Malonatesrestes entspricht, der aus dem Zerfall der Cyclohexadien-Komponente herrühren sollte.

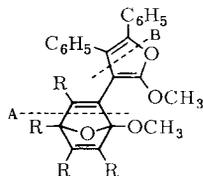
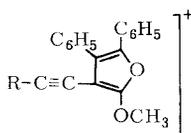
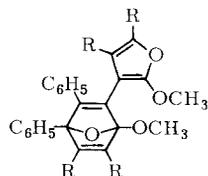
Durch diese Ergebnisse ist zwar die Struktur von **11** gesichert, aber offen bleibt die Reihenfolge der Schritte, die zu diesem Produkt führen, wobei bereits der erste Schritt, nämlich die Bildung von **8**, entweder primär über die Ausbildung von **21** und anschließende Umlagerung oder als 1,3-dipolare Addition (s. 7) verlaufen kann.



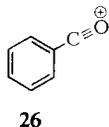
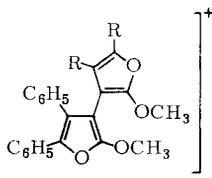
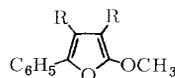
Grundsätzlich diskutiert werden kann auch **22** (Reaktion der aktivierten Dreifachbindung als Dicarben!), das unter Umlagerung nur einer Cyclopropen-Einheit **9** liefern könnte. Zumindest in der dann zu erwartenden Diels-Alder-Reaktion — wann

auch immer sie erfolgt — sollte der Acetylendicarbonester, als eine mit Acceptorgruppen substituierte Dreifachbindung, anderen Acetylenverbindungen überlegen sein. In den anderen Reaktionsschritten jedoch — Carben-Abfang¹¹⁾ oder 1.3-dipolare Addition¹²⁾ — könnten andere Acetylenverbindungen erfolgreich konkurrieren.

Läßt man die Oligomerisierung bei 120° in einem Überschuß von Tolan ablaufen, so ist das Tetramere **11** nur dünnstschichtchromatographisch nachweisbar. Statt dessen erscheinen neue Verbindungen, von denen zwei durch Chromatographie an Kieselgel in winziger Menge*) kristallin erhalten werden können. Das in größerer Menge auftretende Produkt vom Schmp. 143° erweist sich nach Hochauflösung des Molekularions im Massenspektrum als ein 1:3-Addukt aus Tolan und Acetylendicarbonester. Das NMR-Spektrum mit 6 Signalen für OCH₃-Gruppen und einem Multipllett für 10 aromatische Protonen zwischen τ 2.2 und 2.7 bestätigt diese Formulierung. Das Fehlen der Cyclopropenbande im IR-Spektrum zeigt, daß in diesem Falle die Cyclopropen-Furan-Umlagerung bereits erfolgt ist, so daß für diese Substanz die Strukturen **23** und **25** nahegelegt werden.

R = CO₂CH₃ **23****24****25**

Die Entscheidung zugunsten von **23** kann aus der massenspektroskopischen Fragmentierung und der thermischen Zersetzung gefällt werden. Die Basisspitze bei 332 ME entspricht der Abspaltung (A) von **24** — eine Fragmentierung, wie sie ganz analog auch bei **11** zu beobachten war. Der für aromatische Methyläther typische Verlust eines Methyl-Radikals⁴⁾ liefert aus **24** die Spitze bei 317 ME, und eine metastabile Spitze bei 300.5 belegt diesen Übergang. Aus der Spaltung bei B resultiert eine Spitze bei 178 ME, der nach Hochauflösung die Summenformel C₁₄H₁₀ zukommt, wie es für die Abspaltung von Tolan zu erwarten ist. Außerdem tritt bei 105 ME ein Fragment auf, das dem Benzoyl-Kation **26** entspricht.

**26****27**R = CO₂CH₃**28**

Obwohl diese Daten bereits für **23** sprechen, haben wir noch die thermische Zersetzung dieser Verbindung durchgeführt und erwartungsgemäß als Hauptprodukt den Triester **1** erhalten (Retro-Dienreaktion bei A).

*) Anmerkung bei der Korrr.: Inzwischen ist durch Senken der Reaktionstemp. und Verlängern der Reaktionszeit die Ausb. erhöht worden.

11) W. Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press, New York — London 1964.

12) R. Huisgen, Angew. Chem. **75**, 604 (1963).

Es ist naheliegend, im zweiten kristallinen Addukt, das seiner geringen Menge wegen noch nicht näher untersucht werden konnte, die Konstitution **25** zu vermuten. Auch diese Substanz zeigt im NMR-Spektrum ein 10 : 18-Verhältnis von aromatischen zu OCH_3 -Protonen. Außerdem liefert sie nur bei Aufnahme des Massenspektrums bei tiefer Temperatur ein Molekular-Ion bei 604 ME mit sehr geringer Intensität. Das erste größere Fragment bei 462 ME entspricht laut Hochauflösung der Summenformel $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_8$ (**27**), d. h. daß in diesem Falle der Retro-Dienverlust von Acetylendicarbonester sehr viel leichter erfolgt, was bei der höheren Konjugation des sich bildenden Diphenylfurans verständlich wäre. Dieses Fragment spielt bei **23** und **11**, die in der Cyclohexadien-Komponente die gleiche Konstitution aufweisen, praktisch keine Rolle.

Ein solcher Zerfall wird auch bei der thermischen Zersetzung von **25** beobachtet. Beim Erhitzen auf 180° wird in 68proz. Ausbeute eine kristalline Verbindung isoliert, der auf Grund der spektralen Daten (s. exp. Teil) die Konstitution **27** zugewiesen werden kann. Als weiteres Argument für **25** kann man die Tatsache werten, daß aus Tolan und Acetylendicarbonester bei 180° neben dem Triester **1** der Diester **28** isoliert werden konnte, dessen Struktur einmal aus dem Kernresonanzspektrum sowie der Bildung eines Anhydrids (IR 1800, 1770/cm) nach Verseifung zur Dicarbonsäure folgt. Da diese Verbindung jedoch aus dem Reaktionsgemisch isoliert wurde und sie bei der direkten thermischen Zersetzung der reinen, kristallinen Verbindung **25** nicht beobachtet wird, bedarf dieser Punkt noch weiterer Klärung.

Der *Stiftung Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* ist der eine von uns (G. G.) für ein Stipendium dankbar. Herrn Professor Dr. F. Bohlmann danken wir für die stete Förderung unserer Arbeit.

Beschreibung der Versuche

Die IR-Spektren wurden mit dem Beckman IR 9-Spektrophotometer und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DK 1 gemessen. Die Schmelzpunkte wurden mit der Koffler-Bank ermittelt, die Destillationen im Kugelrohr durchgeführt, die angegebenen Temperaturen sind Luftbadtemperaturen. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass.

5-Methoxy-furan-tricarbonensäure-(2.3.4)-trimethylester (1): 6 g *Acetylendicarbonensäure-dimethylester* erhitzte man in 9 ccm absol. Benzol 8 Std. in einem Bombenrohr auf 180° . Anschließend dampfte man ein und chromatographierte den Rückstand an der 50fachen Menge Aluminiumoxid (Akt.-St. II). Mit Äther/Petroläther (1:1) eluierte man nichtumgesetzten Acetylendicarbonester und mit reinem Äther den Triester **1**. Schmp. 121° (aus Äther). Ausb. 15–22%.

UV: λ_{max} (ϵ) 273 (16900), 248 $m\mu$ (12000) Schulter.

IR (CCl_4): Ester 1750, >C=C< 1620, 1590, Äther 1160, 1110, 1070/cm.

NMR: OCH_3 τ 5.76 (3), CO_2CH_3 6.02 (3), 6.12 (3), 6.17 (3).

Massenspektrum: 272 ME (100%), 241 (27%), 229 (2.5%), 111 (2.4%), 59 (6.5%), 39 (2.7%).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_8$ (272.2) Ber. C 48.53 H 4.45 Gef. C 48.59 H 4.47

5-Methoxy-furan-tricarbonsäure-(2.3.4) (**2**): 435 mg **1** verseifte man in 5 ccm 20proz. Kalilauge 8 Stdn. bei Raumtemperatur, säuerte mit 10 ccm 6*n* HCl an und extrahierte mehrere Stunden mit Äther: 267 mg (67%) **2** vom Schmp. 248°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 278 (6500), 250 $m\mu$ (6200).

IR (KBr): OH 3440, Carboxyl 1730, >C=C< 1595, Äther 1090/cm.

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (248.1) Ber. C 38.72 H 3.25 Gef. C 38.85 H 3.20

103 mg **2** lieferten bei der Behandlung mit äther. Diazomethan-Lösung 72 mg **1**.

4-Methoxycarbonyl-buten-(3)-olid-(4.1) (**3b**): 276 mg **2** destillierte man i. Hochvak. und erhielt bei 180° 40 mg des *Enollactons* **3a**, das sofort mit äther. Diazomethan-Lösung zu **3b** verestert wurde, das nach Sublimation bei 71.5° schmolz.

UV: λ_{\max} (ϵ) 231 $m\mu$ (9850).

IR (CCl₄): Lacton 1850, 1830, Ester 1740, >C=C< 1640, Äther 1140, 1050/cm.

NMR: $\text{CH}_2\text{--CH=}$ τ t 2.43 (1), $J = 2.5$, $\text{--CH}_2\text{--CH=}$ d 6.60 (2), $J = 2.5$, CO_2CH_3 s 6.22 (3).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4$ (142.1) Ber. C 50.71 H 4.26 Gef. C 50.04 H 4.27

Die *α -Ketoglutar säure* (**6**) isolierte man, indem man 200 mg **2** i. Hochvak. langsam auf 130° erhitzte. Das ölige Destillat veresterte man mit Äthanol und Schwefelsäure und erhielt auf diese Weise den Diester, der sich im IR-Spektrum und der dünnschichtchromatographischen Analyse als identisch erwies mit authent. Material¹³⁾ (Ausb. 86%).

Darstellung des Tetrameren 11: 6.0 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* erhitzte man in 9 ccm Benzol 15 Stdn. im Bombenrohr auf 120°. Anschließend dampfte man ein und chromatographierte den Rückstand an Aluminiumoxid (Akt.-St. II). Mit Äther eluierte man 880 mg (15%) des Tetrameren **11**, nach Umkristallisieren aus Aceton/Äther Schmp. 104° (Lit.⁸⁾: 109–111°).

UV: λ_{\max} (ϵ) 216 $m\mu$ (15800) (Lit.⁸): 220 (15500)).

IR (KBr): Cyclopropen 1880, Ester 1735, >C=C< 1620, C--O--C 1205, 1135, 1055/cm (Lit.⁸): 1875, 1735, 1635/cm).

NMR: OCH_3 τ 6.12 (3), 6.14 (6), 6.17 (3), 6.24 (3), 6.29 (3), 6.35 (3), 6.42 (3) (Lit.⁸): τ 6.06 (3), 6.10 (6), 6.12 (3), 6.20 (3), 6.25 (3), 6.31 (3), 6.38 (3)).

Massenspektrum: 568 ME (19%) \rightarrow 509 (69%) [M^* 456], 482 (39%), 465 (48%), 437 (39%), 296 (16%), 272 (18%), 241 (100%).

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_{16}$ (568.4) Ber. C 50.71 H 4.26 Gef. C 50.81 H 4.19

Zersetzung des Tetrameren 11: 886 mg **11** erhitzte man in 15 ccm absol. Benzol unter Stickstoffatmosphäre 8 Stdn. im Bombenrohr auf 180°. Anschließend wurde eingedampft und der Rückstand an der 50fachen Menge Aluminiumoxid chromatographiert. Durch steigenden Ätherzusatz zu einem Äther/Petroläther-Gemisch wurden in der Reihenfolge der Polarität die folgenden Substanzen kristallin erhalten:

32 mg (3.5%) *5-Methoxy-4-methoxycarbonyläthynyl-2,3-bis-methoxycarbonyl-furan* (**12**), Schmp. 104.5°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 292 $m\mu$ (12500).

IR (CCl₄): $\text{--C}\equiv\text{C--}$ 2230, Ester 1750, 1725, Aromat 1620, 1590, C--O--C 1170, 1140/cm.

¹³⁾ Org. Syntheses, Coll. Vol. III, 510.

NMR: OCH₃ τ 5.76 (3), CO₂CH₃ 6.06 (3), 6.13 (3), 6.21 (3).

Massenspektrum: 296 ME (36%), 265 (18%), 219 (58%), 131 (30%), 69 (100%).

C₁₃H₁₂O₈ Ber. 296.0532 Gef. 296.0483

Anschließend eluierte man 111 mg (12.5%) des Triesters **1**, der sich in allen Eigenschaften als identisch erwies mit dem oben beschriebenen Produkt.

Darauf folgten 41 mg (5%) 5.5'-Dimethoxy-2.3.2'.3'-tetrakis-methoxycarbonyl-4.4'-bifuryl (**13**) mit einem Schmp. von 170° (aus Äther).

UV: λ_{\max} (ϵ) 299 (15800), 229 m μ (8900) Schulter.

IR (CCl₄): Ester 1760, 1740, Aromat 1575, C—O—C 1225, 1165/cm.

NMR: OCH₃ τ 5.96 (6), CO₂CH₃ 6.14 (6), 6.20 (6).

Massenspektrum: 426 ME (74%), 395 (30%), 355 (100%), 59 (78%).

C₁₈H₁₈O₁₂ (426.3) Ber. C 50.71 H 4.26 Gef. C 50.98 H 4.30

Die Acetylenverbindung **12** lieferte bei der Oxydation mit Permanganat in Aceton und nach anschließender Behandlung der sauren Extrakte mit äther. Diazomethan-Lösung den Triester **1** (IR-Vergleich, Dünnschichtchromatographie), während die Hydrierung mit Pd in Essigester 5-Methoxy-4-[2-methoxycarbonyl-äthyl]-2.3-bis-methoxycarbonyl-furan (**17**) ergab, das nach Filtration und Abdampfen des Essigesters i. Vak. isoliert werden konnte.

UV: λ_{\max} (ϵ) 292 m μ (qualitativ).

IR (CCl₄): Ester 1750, Aromat 1570, 1630, C—O—C 1210, 1170/cm.

NMR: OCH₃ τ 5.96 (3), CO₂CH₃ 6.18 (3), 6.23 (3), 6.42 (3), —CH₂—CH₂— 7.5 (4).

Massenspektrum: Molekular-Ion bei 300 ME (Anstieg um 4 Masseneinheiten gegenüber **12**).

C₁₃H₁₆O₈ Ber. 300.0845 Gef. 300.0852

Aus den unpolaren Vorläufen der Chromatographie isolierte man nach Abdampfen des Solvens und Destillation des Rückstandes i. Vak. 15 mg Acetylendicarbonsäure-dimethylester.

Darstellung des Tolan-Adduktes 23: 4.8 g Tolan und 2.7 g Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhitzte man im Bombenrohr 15 Stdn. auf 120° (unter Stickstoff), destillierte i. Hochvak. den überschüssigen Diester ab und chromatographierte an der 50fachen Menge Kieselgel. Nach einem Vorlauf von Tolan erhielt man mit Äther/Petroläther (90:10) das Addukt **23**. Ausb. 42 mg (1.1%) vom Schmp. 143°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 298 (22500), 221 m μ (27600).

IR (CCl₄): Ester 1753, 1715, >C=C< 1635, Aromat 1610, C—O—C 1140, 1075/cm.

NMR: Aromat. Protonen τ 2.18 (4), 2.68 (6), OCH₃ 6.18 (3), 6.24 (3), 6.33 (3), 6.38 (3), 6.61 (3), 6.82 (3).

Massenspektrum: 604 ME (12.5%), 545 (21%), 517 (11%), 332 (100%) → 317 (27%) [M* = 300.5], 178 (40%), 105 (90%).

C₃₂H₂₈O₁₂ Ber. 604.1581 Gef. 604.1610

Die thermische Zersetzung des Adduktes **23** wurde, wie unter **11** angegeben, durchgeführt; als einziges kristallines Produkt wurde dabei bisher der Triester **1** isoliert (Ausb. 13%) (IR- und UV-Spektrum, Dünnschicht-Verhalten).

Aus den Fraktionen mit reinem Äther erhielt man als zweites kristallines Produkt dieser Kondensation 17 mg (0.4%) des Adduktes **25** vom Schmp. 176°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 318 (14500) Schulter, 302 (18600), 227 (17200) Schulter, 221 m μ (17900).

IR (KBr): Ester 1750, 1725, Doppelbindung und Aromat 1620, C—O—C 1145, 1075, 1045/cm.

NMR: Aromat. Protonen τ 2.36 (4), 2.70 (6), OCH₃ 6.13 (3), 6.24 (3), 6.33 (3), 6.38 (3), 6.63 (3), 6.74 (3).

Massenspektrum: 604 ME (1.5%), 462 (100%) → 447 (24%) [M* 432], 462 → 430 (10%) [M* 401], 403 (60%), 387 (15%), 105 (80%).

C₃₂H₂₈O₁₂·H₂O (622.2) Ber. C 61.74 H 4.85 Gef. C 61.96 H 4.81

Die thermische Zersetzung von **25** wurde, wie unter **11** angegeben, durchgeführt und lieferte aus 119 mg in 68proz. Ausb. **27** (62 mg) vom Schmp. 149°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 319 (28600), 303 (38000), 292 (33500) Schulter, 228 (22400) Schulter, 221 m μ (26200).

IR (CCl₄): Ester 1735, Aromat 1630, 1570, C—O—C 1205, 1160, 1075/cm.

NMR: Aromat. Protonen τ 2.2 (4), 2.38 (6), OCH₃ 6.18 (3), 6.24 (3), 6.30 (3), 6.38 (3).

C₂₆H₂₂O₈ (462.4) Ber. C 67.52 H 4.80 Gef. C 68.17 H 4.89

5-Methoxy-2-phenyl-3,4-bis-methoxycarbonyl-furan (**28**): Erhitzte man das Gemisch von 2.4 g *Tolan* und 1.4 g *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* 15 Stdn. auf 180° und destillierte i. Hochvak. den Acetylendicarbonester ab, so ließen sich bei der Chromatographie des Rückstandes an Aluminiumoxid (Akt.-St. II) mit Petroläther/Äther (1:1) 62 mg **28** isolieren. Schmp. 100°.

UV: λ_{\max} (ϵ) 289 m μ (17400).

IR (CCl₄): Ester 1740, Aromat 1620, 1580, C—O—C 1115/cm.

NMR: Aromat. Protonen τ m 2.6 (5), OCH₃ 5.82 (3), CO₂CH₃ 6.11 (3), 6.20 (3).

C₁₅H₁₄O₆ (290.3) Ber. C 62.05 H 4.87 Gef. C 62.29 H 5.02

Zur Darstellung des Anhydrids rührte man 50 mg des Diesters in 5 ccm 5proz. methanol. Kalilauge, säuerte an und extrahierte mit Äther. Den nach Abdampfen des Äthers verbleibenden Rückstand erhitzte man 2 Stdn. auf dem Wasserbad in 5 ccm Acetanhydrid. Nach dem Eindampfen i. Vak. destillierte man 27 mg (68%) eines schwach gelblichen Öls bei 135°/0.001 Torr.

IR (CCl₄): Anhydrid 1800/cm.

[243/68]