

Jürgen Gehlhaus, Reinhard W. Hoffmann*) und Hans Jörg Lindner

Tetramethoxy-äthylen, VI¹⁾

Cycloadditionen von Tetramethoxy-äthylen an Kohlensuboxid

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 23. September 1970)

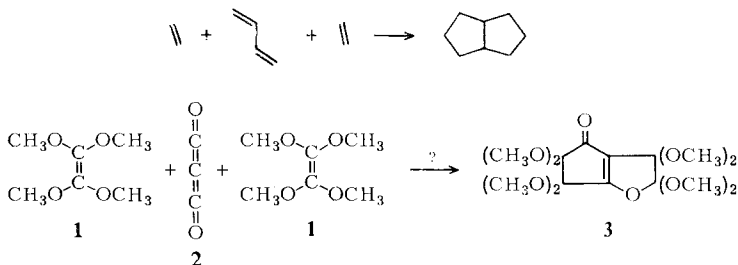
Bei der Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Kohlensuboxid (2) entstehen als Folgeprodukte des intermediär auftretenden 1:1-Adduktes 6 ein 2:1-Addukt 10 und ein 2:2-Addukt 19. Die Strukturzuordnung stützt sich auf Reaktionen, spektroskopische Daten und eine Röntgen-Strukturanalyse.

Tetramethoxyethylene, VI¹⁾

Cycloadditions of Tetramethoxyethylene to Carbon Suboxide

Reaction of tetramethoxyethylene with carbon suboxide yields via the intermediary 1:1 cycloadduct 6 a 2:1-adduct 10 and a 2:2-adduct 19. The structural assignments rest on chemical reactions, spectroscopic data, and an X-ray analysis.

Ketene weisen eine herausragende Reaktivität in 2+2-Cycloadditionen auf²⁾, die in einigen Fällen wahrscheinlich einstufig verlaufen³⁾. Daraus folgt, daß die auf der Orbitalsymmetrie basierenden Auswahlregeln⁴⁾ zumindest in ihrer einfachen Form für die Cycloadditionen der Ketene nicht unmittelbar gelten. Diese einfachen Auswahlregeln verbieten z. B. auch einen einstufigen Verlauf nachstehender thermischer criss-cross-Addition⁵⁾:



*) Neue Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 355 Marburg.

1) V. Mittel.: R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3698 (1967).

2) D. Borrmann in Methoden der organ. Chemie (Houben Weyl), Bd. VII/4, S. 53, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

3) R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. 102, 3444 (1969); R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, ebenda 102, 3460 (1969).

4) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

5) Über den Mechanismus der bisher bekannten Reaktionen⁶⁾ dieses Typs liegen u. W. noch keine Untersuchungen vor.

6) M. Häring und T. Wagner-Jauregg, Helv. chim. Acta 40, 852 (1957); T. P. Forshaw und A. E. Tipping, Chem. Commun. 1969, 816; dort weitere Literatur.

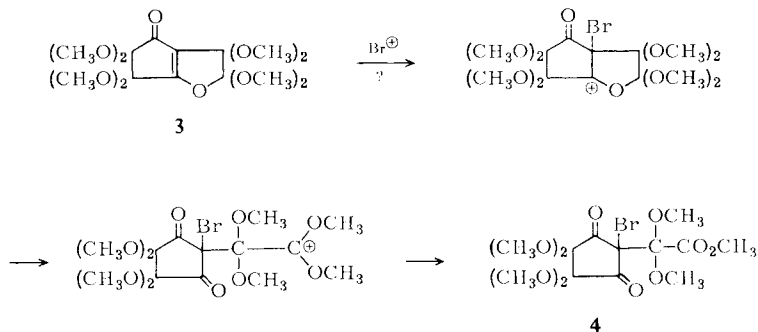
Angesichts der Sonderstellung der Ketene hofften wir, daß mit dem Bisketen, Kohlensuboxid (2), als Dienkomponente vielleicht eine derartige doppelte Cycloaddition möglich wäre. Deshalb untersuchten wir die Umsetzung des elektronenreichen Olefins⁷⁾, Tetramethoxy-äthylen (1), mit überschüssigem 2, die in Äther bei $< -20^\circ$ 22% eines 2:1-Adduktes (A) und 19% eines 2:2-Adduktes (B) ergab.

Das 2:1-Addukt

Das 2:1-Addukt A zeigt im NMR-Spektrum vier Methoxyl-Signale gleicher Intensität. Im IR-Spektrum erscheinen Banden bei 1705 und 1660/cm; im UV-Spektrum eine Absorption bei 257 nm ($\lg \epsilon = 3.8$).

Während eine Hydrolyse von A nicht gelang, führte die Umsetzung mit einem Äquivalent Brom zu einem Derivat ($A + Br - CH_3$), das entsprechend vier Methoxyl-Signale bei τ 6.15, 6.40, 6.58 und 6.64 im Verhältnis 1:2:2:2 aufwies. Charakteristische IR-Absorptionen traten bei 1750, 1700 und 1585/cm auf. Im UV-Spektrum erschien eine Bande bei 290 nm ($\lg \epsilon = 3.9$).

Die spektralen Daten von A sind grundsätzlich mit der erwarteten Struktur 3 vereinbar⁸⁾. Demnach sollte dem Brom-Derivat die Konstitution 4 zukommen, denn Brom sollte das Enon elektrophil in der α -Stellung angreifen, worauf nach Öffnung des Dihydrofuran-Ringes das Carbonium-Oxonium-Ion vom Bromid nucleophil entmethyliert werden dürfte:



Doch passen lediglich das NMR-Spektrum und die Esterbande des Brom-Derivats zu Struktur 4, während die weiteren IR-Banden⁹⁾ und das UV-Spektrum andere Strukturelemente voraussetzen. Damit muß 1 in ganz anderer Weise mit 2 in Wechselwirkung getreten sein.

Vorstellungen über den möglichen Reaktionsablauf lassen sich aus der Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Keten ableiten, wobei eine 2+2-Cycloaddition sowohl an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-, als auch Kohlenstoff-Sauerstoff-Doppelbindung des Ketens beobachtet wurde¹⁰⁾. Entsprechend sollte sich 1 an 2 primär zu 5

⁷⁾ R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 754 (1968).

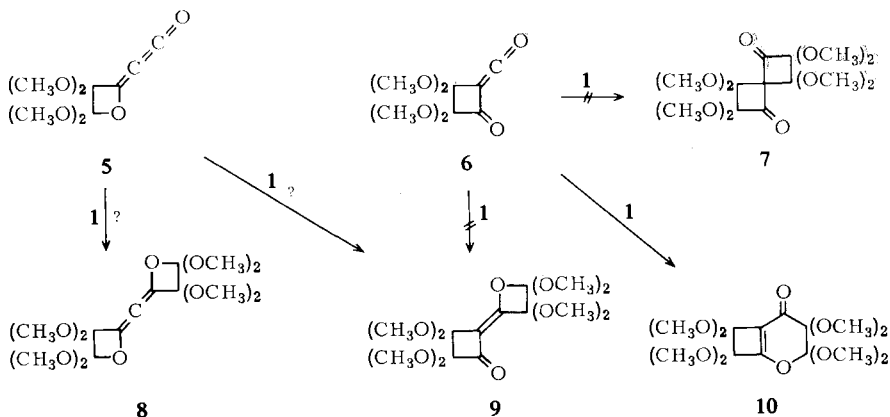
⁸⁾ Vergleichsdaten z. B. bei W. Herz und M. G. Nair, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 5474 (1967).

⁹⁾ Die IR-Absorptionen von 2-Brom-2-methyl-cyclopentandion-(1.3) liegen bei 1773 und 1733/cm¹⁰⁾.

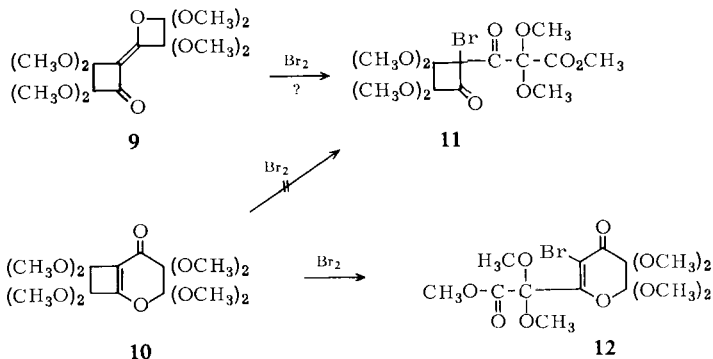
¹⁰⁾ G. V. Kondrat'eva, G. A. Kogan, T. M. Fadeeva und S. I. Zav'yalov, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR., Ser. Khim.* **1964**, 1648; *C. A.* **62**, 456 (1965).

¹¹⁾ R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, *Chem. Ber.* **104**, 873 (1971), nachstehend.

bzw. **6** addieren. Um dann zu einem 2:1-Addukt zu gelangen, müßte sich weiteres **1** an **5** oder **6** addieren, wobei 2+2-Cycloadditionen zu **7**, **8** oder **9**, eine Diels-Alder-Addition von **6** an **1** zu **10** führen sollte.



Die spektralen Daten von **A** sind mit den Strukturen **7** und **8** unvereinbar. Die Lage der einzigen Carbonyl-Absorption bei 1705/cm läßt weiterhin das Vorliegen von **9** wenig wahrscheinlich erscheinen, dessen Carbonylfrequenz höher liegen dürfte. Wie folgendes Schema zeigt, könnten bei der Bromierung von **9** und **10** die Brom-Derivate **11** und **12** entstehen, wobei der Angriff des Broms und die Ringöffnung im einzelnen ablaufen dürften, wie für die Umwandlung **3** → **4** formuliert.



Die IR- und UV-Daten des Brom-Derivats zeigen die Anwesenheit sowohl einer einfachen Estergruppe, wie einer vinylogenen Estergruppe. Dies trifft von allen diskutierten Möglichkeiten nur auf die Verbindung **12** zu. Deswegen nehmen wir an, daß dem 2:1-Addukt (**A**) die Struktur **10** zukommt. Es zeigt sich also, daß die Sequenz der Cycloadditionen über **6** zu **10** rascher als die erhoffte criss-cross-Addition zu **3** verläuft.

Vor allem im Hinblick auf die Strukturermittlung des 2:2-Adduktes wollten wir jeden Zweifel an der Natur des 2:1-Adduktes ausschließen. Aus diesem Grund wurde die Konstitution von **12** durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

Röntgenstrukturanalyse

Die farblosen Kristallnadeln der Verbindung **12** gehören der Raumgruppe $P\bar{1}$ an und zeigen die Gitterkonstanten:

$$\begin{aligned} a &= 13.28 \text{ \AA}, & b &= 9.63 \text{ \AA}, & c &= 7.54 \text{ \AA} \\ \alpha &= 84.5^\circ, & \beta &= 109.5^\circ, & \gamma &= 101.5^\circ \end{aligned}$$

Dabei beträgt die Zahl der Moleküle in der Elementarzelle $Z = 2$. Der Absorptionskoeffizient wurde zu $\mu = 39.4 \text{ cm}^{-1}$ ($\text{Cu}_{K\alpha}$) berechnet. Die Intensitäten der Reflexe der Schichten $hk0$ bis $hk4$ wurden mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer mit monochromatisierter $\text{Cu}_{K\alpha}$ -Strahlung gemessen. 1833 Reflexe hatten Intensitäten über Null und wurden zur Strukturbestimmung verwendet. Neben der Korrektur mit Polarisations- und Lorentz-Faktor wurde eine Absorptionskorrektur für prismatische Kristalle¹²⁾ vorgenommen.

Die Struktur wurde nach der Schweratommethode aufgeklärt und durch Ausgleichsrechnungen¹³⁾ und Fouriersynthesen verfeinert. Zur Berechnung der Struktur-faktoren wurden die in den Internationalen Tabellen¹⁴⁾ angegebenen Atomform-

Tab. I. Atomparameter
(Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben)

Atom	x	y	z	B (Å ²)
Br	0.2793 (1)	0.0258 (1)	0.1762 (3)	*)
C (1)	0.731 (1)	0.169 (1)	0.880 (2)	1.6 (3)
C (2)	0.778 (1)	0.216 (1)	0.043 (2)	1.4 (3)
O (3)	0.777 (1)	0.346 (1)	0.090 (2)	1.6 (2)
C (4)	0.696 (1)	0.425 (1)	0.956 (3)	2.1 (3)
C (5)	0.703 (1)	0.411 (1)	0.766 (3)	2.0 (3)
C (6)	0.683 (1)	0.256 (2)	0.719 (3)	2.5 (3)
O (7)	0.631 (1)	0.210 (1)	0.563 (2)	3.1 (3)
O (8)	0.627 (1)	0.475 (1)	0.616 (2)	2.6 (2)
C (9)	0.365 (1)	0.371 (2)	0.384 (2)	3.4 (4)
O (10)	0.811 (1)	0.472 (1)	0.766 (2)	2.5 (2)
C (11)	0.382 (1)	0.479 (2)	0.587 (3)	3.4 (4)
O (12)	0.595 (1)	0.362 (1)	0.943 (2)	2.2 (2)
C (13)	0.570 (1)	0.351 (2)	0.123 (3)	3.5 (4)
O (14)	0.280 (1)	0.445 (1)	0.973 (2)	2.6 (2)
C (15)	0.172 (1)	0.372 (2)	0.894 (3)	3.4 (4)
C (16)	0.835 (1)	0.126 (1)	0.223 (2)	1.3 (3)
O (17)	0.877 (1)	0.219 (1)	0.364 (2)	2.3 (2)
C (18)	0.940 (1)	0.159 (2)	0.557 (3)	3.9 (4)
O (19)	0.915 (1)	0.068 (1)	0.194 (2)	2.2 (2)
C (20)	-0.003 (1)	0.171 (2)	0.141 (3)	3.8 (4)
C (21)	0.752 (1)	0.004 (1)	-0.258 (3)	2.0 (3)
O (22)	0.659 (1)	0.039 (1)	0.224 (2)	2.1 (2)
C (23)	0.426 (1)	0.060 (2)	0.729 (3)	3.9 (4)
O (24)	0.221 (1)	0.107 (1)	0.663 (2)	3.4 (3)

*) Anisotroper Temperaturfaktor für Br:

$$T = \exp - (0.0073 h^2 + 0.0054 k^2 + 0.0148 l^2 + 0.0036 hk + 0.0066 hl - 0.0062 kl)$$

¹²⁾ H. Paulus, Dissertation, Techn. Hochschule Darmstadt 1966.

¹³⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. (1962).

¹⁴⁾ International Tables for X-Ray Crystallography, Bd. III, S. 201, Kynoch Press, Birmingham 1962.

faktoren verwendet. Die isotrope Verfeinerung führte zu einem *R*-Faktor von 0.15. Mit einem anisotropen Temperaturfaktor für das Bromatom konnte ein *R*-Faktor von 0.11 erreicht werden. Die gefundenen Atomparameter sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Bindungslängen und -winkel können aus Tab. 2 entnommen werden.

Die räumliche Struktur der Verbindung **12** ist in Abbild. 1 dargestellt¹⁵⁾.

Tab. 2. Bindungslängen und -winkel

a) Bindungslängen in Å

Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)	Atom 1	Atom 2	Abstand (Å)
Br	C (1)	1.93	O (8)	C (9)	1.46
C (1)	C (2)	1.27	O (10)	C (11)	1.45
C (1)	C (6)	1.44	O (12)	C (13)	1.49
C (2)	O (3)	1.34	O (14)	C (15)	1.43
C (2)	C (16)	1.58	C (16)	O (17)	1.36
O (3)	C (4)	1.48	C (16)	O (19)	1.38
C (4)	C (5)	1.49	O (17)	C (18)	1.54
C (4)	O (12)	1.34	O (19)	C (20)	1.46
C (4)	O (14)	1.35	C (21)	O (22)	1.28
C (5)	C (6)	1.53	C (21)	O (24)	1.24
C (5)	O (8)	1.42	O (22)	O (23)	1.45
C (5)	O (10)	1.44	C (16)	C (21)	1.52
C (6)	O (7)	1.22			

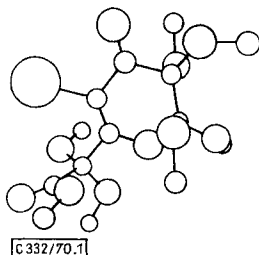
Standardabweichungen: Br-C: 0.015 Å
 C-O: 0.020 Å
 C-C: 0.025 Å

b) Bindungswinkel in Grad

Atom 1	Zentr.	Atom 2	Winkel	Atom 1	Zentr.	Atom 2	Winkel
Br	C (1)	C (2)	122	C (2)	O (3)	C (4)	117
Br	C (1)	C (6)	114	O (3)	C (4)	C (5)	107
C (2)	C (1)	C (6)	123	O (3)	C (4)	O (12)	111
C (1)	C (2)	O (3)	124	O (3)	C (4)	O (14)	105
C (1)	C (2)	C (16)	125	C (5)	C (4)	O (12)	104
O (3)	C (2)	C (16)	111	C (5)	C (4)	O (14)	119
O (12)	C (4)	O (14)	111	C (4)	O (12)	C (13)	115
C (4)	C (5)	C (6)	110	C (4)	O (14)	C (15)	123
C (4)	C (5)	O (8)	115	C (2)	C (16)	O (17)	105
C (4)	C (5)	O (10)	109	C (2)	C (16)	O (19)	111
C (6)	C (5)	C (8)	106	C (2)	C (16)	C (21)	109
C (6)	C (5)	O (10)	107	O (17)	C (16)	O (19)	111
O (8)	C (5)	O (10)	109	O (17)	C (16)	C (21)	113
C (1)	C (6)	C (5)	112	O (19)	C (16)	C (21)	107
C (1)	C (6)	O (7)	124	C (16)	O (17)	C (18)	116
C (5)	C (6)	O (7)	124	C (16)	O (19)	C (20)	114
C (5)	O (8)	C (9)	118	C (16)	C (21)	O (22)	112
C (5)	O (10)	C (11)	117	C (16)	C (21)	O (24)	121
C (21)	O (22)	C (23)	119	O (22)	C (21)	O (24)	126

Standardabweichungen: C-C-Br: 1.0°. Alle anderen: 1.4°.

¹⁵⁾ C. K. Johnson, ORTEP, A Fortran Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustration, US Atomic Energy Commission, Report No. ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. 1965 — Version des DRZ, Darmstadt.



Abbild. 1. Räumliche Struktur der Verbindung **12**

Das 2 : 2-Addukt

Das 2 : 2-Addukt (**B**) besitzt folgende spektrale Daten: IR: 1775, 1705, 1655 und 1540/cm; UV: λ_{\max} 272 nm ($\lg \epsilon = 4.0$), Schulter bei 315 nm (3.2) und 390 nm (3.0). Im NMR-Spektrum sind die Methoxyl-Signale bei τ 6.3--6.6 nicht aufgelöst und werden auch bei Temperaturniedrigung nicht schärfer.

Die Verbindung **B** besitzt mindestens eine CC-Doppelbindung, da bei der Hydrierung mit Wasserstoff/Palladium in 82 proz. Ausbeute eine Dihydroverbindung **C** resultierte, die folgende spektrale Daten aufweist: IR: 1745, 1690, 1590/cm; UV: λ_{\max} 272 nm ($\lg \epsilon = 4.0$); NMR: fünf nicht ganz aufgelöste Signale von acht Methoxyl-Gruppen bei τ 6.4--6.7, ein H als A-Teil eines AB-Spektrums ($J=9$ Hz) bei τ 5.28, eine Linie des B-Teils ist bei τ 6.78 zu erkennen.

Eine Umsetzung des 2 : 1-Adduktes **10** mit weiterem **2** führte nicht zu **B**. Deswegen darf man annehmen, daß **B** nicht aus **10**, sondern durch Dimerisierung zweier 1 : 1-Addukte **6** hervorgeht. Dabei scheidet eine 2 + 2-Cycloaddition von **6** zu **13** aus, da **13** keine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen besitzt¹⁶. Wahrscheinlich dürfte **6** wie andere α -Keto-ketene^{18, 19} in einer Diels-Alder-Addition zu **15** oder **16** dimerisieren.

Während die IR-Absorption bei 1775/cm und die UV-Absorption bei 272 nm in **B** mit dem Vorliegen eines vinylogenen Anhydrids wie in **16** zu vereinbaren wären²⁰, kann die zweite Carbonylbande bei 1705/cm nicht der in beiden Strukturen enthaltenen Tetramethoxy-cyclobutanon-Gruppierung zukommen, die im IR bei 1800/cm absorbiert¹¹.

Schließlich sollte nach der Hydrierung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowohl in **15** als auch in **16** das Dihydro-Derivat keine weitere Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung mehr besitzen, deren Vorhandensein aber aus den Spektren von **C** klar ersichtlich ist.

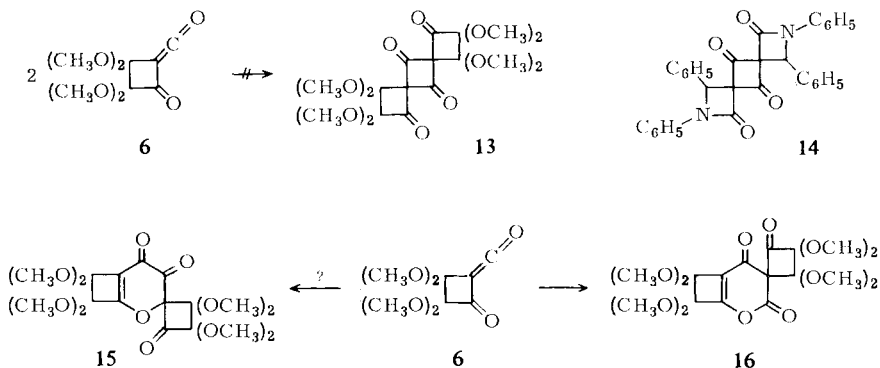
¹⁶ Eine **13** entsprechende Struktur (**14**) wurde für das 2 : 2-Addukt aus **2** und Benzalanilin vorgeschlagen¹⁷, doch sprechen die dort angegebenen IR-Daten (1750, 1656, 1606, 1516/cm) gegen diese Strukturzuordnung.

¹⁷ L. B. Dashkevich und E. N. Kubaeva, Trudy Leningradskovo Chimiko-Farmatsevitsheskovo Instituta **1962**, 55, C. A. **61**, 2981 (1964).

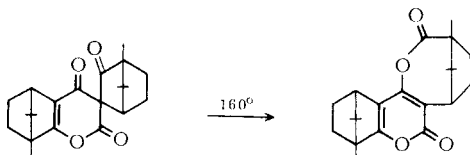
¹⁸ P. Yates und E. A. Chandross, Tetrahedron Letters [London] **1959**, Nr. 20, 1.

¹⁹ H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. **98**, 1181 (1965); H. Schwall, V. Schmidt und B. Eistert, ebenda **102**, 1731 (1969).

²⁰ Derartige Strukturen absorbieren bei 1775--1800/cm und bei 270--280 nm^{18, 19, 21}.



Damit scheiden die Strukturen **15** und **16** für das erhaltene 2:2-Addukt **B** aus. Bleibt man bei der Annahme, daß zunächst doch **15** oder **16** entstanden sind, sich aber weiter umgelagert haben, so dürfte durch Umwandlung des Spiro-cyclobutan-Systems am ehesten ein Energie-Gewinn erreicht werden. Eine derartige Umlagerung wurde, wenn auch erst bei höheren Temperaturen, am Dimeren des Camphoketens beobachtet¹⁸⁾:



Eine entsprechende Öffnung des Spiro-cyclobutanon-Ringes könnte bei **16** wegen der größeren Ringspannung bereits bei tieferen Temperaturen eintreten, wobei sich das Zwitterion **18** entweder zu **17** oder **19** stabilisieren sollte. Prinzipiell könnte das Spiro-cyclobutanon-System wegen der vorhandenen Methoxyl-Gruppen auch zum Zwitterion **20** geöffnet werden, woraus sich dann die Strukturen **21** und **22** ableiten. Entsprechende Überlegungen zeigen, daß sich **15** unter Acylverschiebung zu **24**, unter Alkylverschiebung zu **23** stabilisieren sollte. Somit müssen nun die sechs Strukturen **17**, **19**, **21**, **22**, **23** und **24** für **B** diskutiert werden, die alle, wie zu fordern, mehr als eine CC-Doppelbindung besitzen.

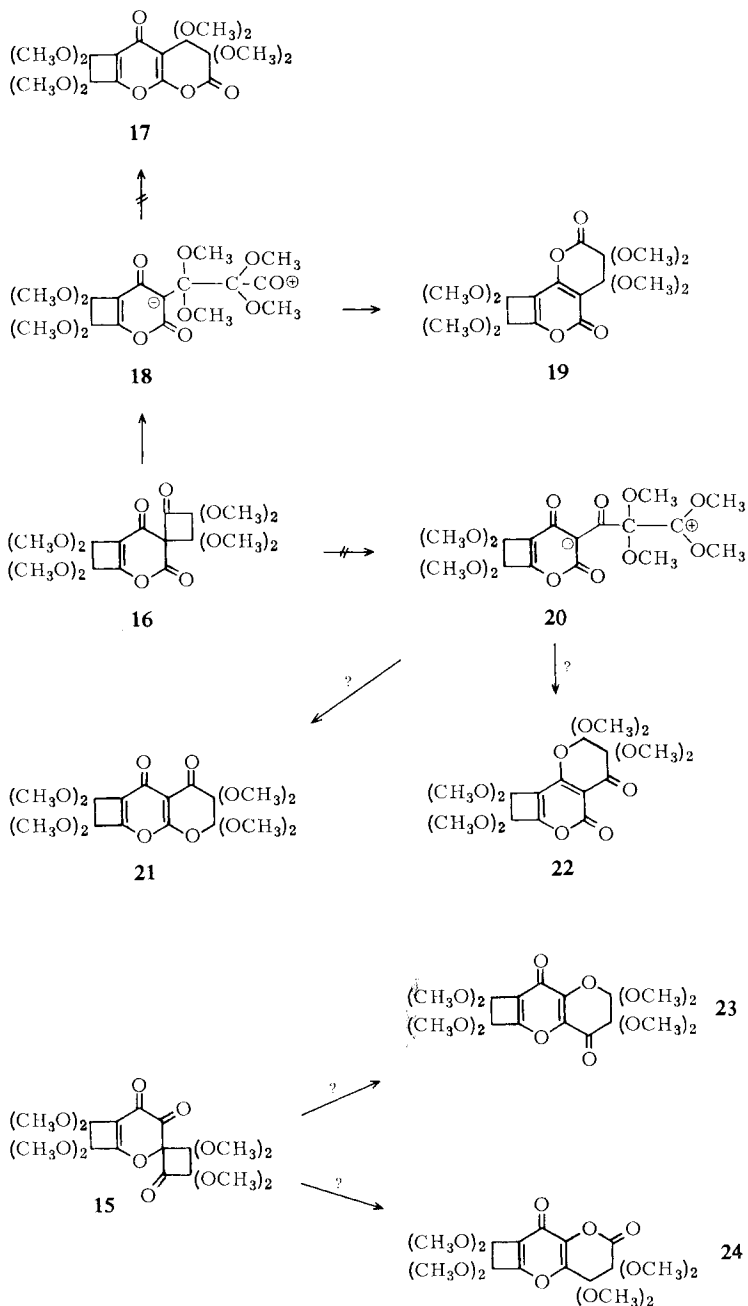
Weder Verbindung **22**,^{21, 23)} noch **21** und **23**,^{21, 23)} besitzen oberhalb von 1705/cm eine IR-Absorption, weil bei diesen Strukturen sämtliche Carbonyl-Gruppen konjugiert sind. Neben dem α -Pyron-Derivat **19** kommen an γ -Pyron-Derivaten damit für **B** nur noch **17** und **24** in Frage. Ordnet man die IR-Bande bei 1775/cm von **B** der Carbonyl-Absorption der Enol-lacton-Gruppierung in **17** oder **24** zu, so erscheint die nächste Carbonyl-Absorption von **B** mit 1705/cm für γ -Pyrone (1640–1675/cm)²³⁾ zu kurzweilig. Ebenso liegt die UV-Absorption von **B** zu langweilig für γ -Pyrone, die nur selten ein $\lambda_{\max} > 265$ nm aufweisen^{23, 24)}.

21) E. A. Chandross und P. Yates, Chem. and Ind. **1960**, 149.

22) J. C. Douglas und T. Money, Canad. J. Chem. **46**, 695 (1968).

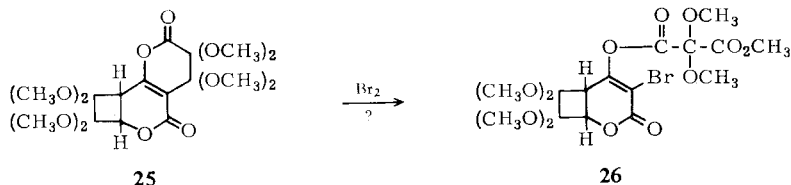
23) K. Yamada, Bull. chem. Soc. Japan **35**, 1323 (1962).

24) A. I. Scott, Interpretation of the Ultra-Violet Spectra of Natural Products, S. 141, Pergamon Press, Oxford 1964.



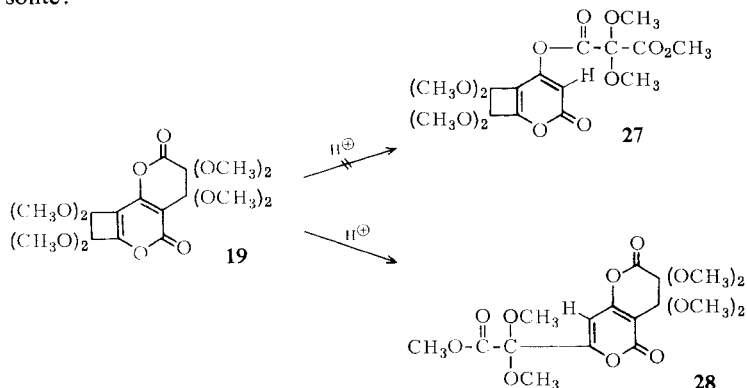
Vielmehr stehen die UV-Spektren und vor allem das für α -Pyrone typische²³⁾ IR-Spektrum von **B** mit der noch verbleibenden Struktur **19** im Einklang. Auf dieser

Basis müßte der Dihydro-Verbindung **C** die Struktur **25** zukommen, mit der sämtliche spektralen Daten vereinbar sind²⁵⁾.



Um weitere Argumente für die Konstitutionszuordnung zu erlangen, wurde **B** (=19) der sauren Hydrolyse unterworfen. Dabei gewann man in geringer Ausbeute einen Ester (**B** + H₂O — CH₃OH).

Formuliert man den elektrophilen Angriff des Protons in der 3-Stellung des α -Pyron-Systems, so sollte die Hydrolyse zu **27** führen, während nach einem elektrophilen Angriff des Protons in der 5-Stellung unter Öffnung des Cyclobutanringes **28** entstehen sollte:



Das IR-Spektrum des Hydrolyseproduktes — 1775/cm (Enolester), 1760 (Ester), 1705, 1647 und 1554/cm (α -Pyron) — gestattet keine Entscheidung für eine der beiden Strukturen. Dies ist aber anhand des NMR-Spektrums möglich, in dem neben den erwarteten Methoxyl-Signalen das Signal des Ring-Protons als Singulett bei τ 3.40 erscheint. Dies spricht deutlich für die Struktur **28**, da Protonen in 5-Stellung ähnlich substituierter α -Pyrone Signale unterhalb von τ 4.15 ergeben^{26, 27)}, während ein Proton in 3-Stellung zu Signalen bei höherem Feld führt²⁷⁾.

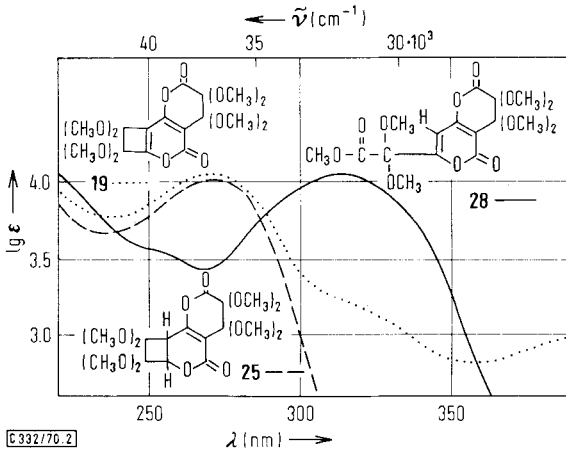
Das UV-Spektrum von **28** — vgl. Abbild. 2 — zeigt mit λ_{max} 315 nm ($\lg \epsilon = 4.0$) einen ausgeprägten α -Pyron-Chromophor²³⁾. Dagegen ist im UV-Spektrum von **19** die α -Pyron-Absorption mit $\lg \epsilon = 3.2$ nur relativ schwach. Offensichtlich bedingt die Ringspannung des anellierten Cyclobutanringes in **19** diese Extinktionsverminde-

²⁵⁾ **25** entfärbte langsam eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, wobei eine Verbindung (C + Br — CH₃) resultierte, der möglicherweise Struktur **26** zukommt. Die spektralen Daten stehen damit im Einklang, ohne jedoch beweisend zu sein.

²⁶⁾ A. Omari, N. Sonoda und S. Tsutsumi, J. org. Chemistry **34**, 2480 (1969); B. M. Monroe, J. Heterocycl. Chemistry **6**, 917 (1969).

²⁷⁾ P. Beak und H. Abelson, J. org. Chemistry **27**, 3715 (1962).

rung²⁸⁾, da erst nach Öffnung des Vierringes zu **28** der α -Pyron-Chromophor voll erscheint. Vielmehr zeigt **19** stark den Chromophor eines α,β -ungesättigten β -Acyloxylactons, der bei der Hydrierung zu **25** erhalten bleibt, während dadurch die schwache α -Pyron-Bande vollständig verschwindet.



Abbild. 2. UV-Spektren der α -Pyron-Derivate **19**, **25** und **28** (in Methanol)

Da damit von den neun für das 2:2-Addukt aus **1** und **2** diskutierten Strukturen nur **19** mit allen bisher gewonnenen Daten im Einklang steht, sehen wir diesen Strukturvorschlag als den wahrscheinlichsten an.

Für Chemikalien-Spenden möchten wir der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* und der *Shell Nederland Chemie* unseren Dank aussprechen. Unser Dank gilt ebenso dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche²⁹⁾

1) *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Kohlensuboxid (2)*: Ein 1-l-Rundkolben war über eine Destillationsbrücke mit einer Kühlfalle verbunden. An den Ausgang der Kühlfalle war ein Trockenturm mit Calciumoxid angeschlossen, von dem aus über eine Vorlage das System evakuiert werden konnte. Der Kolben wurde mit 20 g (0.19 Mol) pulverisierter *Malonsäure*, 40 g Seesand und 200 g *Phosphorpentoxid* beschickt. Nach dem Durchmischen wurde das Gemenge bei 140°/0.6 Torr pyrolysiert, wobei das *Kohlensuboxid* in der Kühlfalle bei -180° kondensiert wurde. Nach einer Stunde wurde die Apparatur mit trockenem Stickstoff gefüllt, die Vorlage mit 30 ccm absol. Äther so versetzt, daß der ausgezogene Vorstoß in die Flüssigkeit tauchte. Nach Abkühlen der Vorlage auf -78° wurde das *Kohlensuboxid* durch den Trockenturm in den Äther destilliert. Die äther. Lösung wurde mit 4.8 g (32 mMol) **1** in 10 ccm Äther versetzt, worauf sich beim Erwärmen über Nacht auf -20° unter Gelbfärbung farblose Nadeln und gelbe Prismen abschieden. Aus der Mutterlauge gewann man durch Zugabe von Petroläther (40–60°) weitere Mengen der gelben Substanz.

²⁸⁾ Vgl. E. R. H. Jones, G. H. Mansfield und M. C. Whiting, J. chem. Soc. [London] **1956**, 4073.

²⁹⁾ Alle Schmelzpunktangaben sind korrigiert.

Durch fraktionierende Kristallisation aus Äther wurden 1.2 g (22%) farbloses 3.3.4.4.7.7.8.8-Octamethoxy-2-oxa-bicyclo[4.2.0]octen-(1(6))-on-(5) (**10**) vom Zers.-P. 140–141° und 1.3 g (19%) gelbes 3.3.4.4.9.9.10.10-Octamethoxy-6.12-dioxa-tricyclo[6.4.0.0^{2.5}]dodecadien-(1(8)).2-(5))-dion-(7.11) (**19**) vom Zers.-P. 138–139° erhalten.

10: C₁₅H₂₄O₁₀ (364.4) Ber. C 49.45 H 6.64
Gef. C 49.40 H 6.43 Mol.-Gew. 364 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1705, 1660/cm.

NMR (CH₂Cl₂): s bei τ 6.38, 6.52, 6.60 und 6.64 wie 1 : 1 : 1 : 1.

UV (CH₃OH): 257 nm (lg ϵ = 3.8).

19: C₁₈H₂₄O₁₂ (432.4) Ber. C 50.00 H 5.60
Gef. C 49.99 H 5.52 Mol.-Gew. 432 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1775, 1705, 1655, 1540/cm.

NMR (CDCl₃): Breite Signale zwischen τ 6.3 und 6.6.

UV (CH₃OH): 272 nm (lg ϵ = 4.0), Schulter 315 (3.2), 390 (3.0).

2) *Bromierung von 10:* Zu einer Lösung von 254 mg (0.7 mMol) **10** in 10 ccm wasserfreiem Chloroform tropfte man bei 0° eine Lösung von 0.7 mMol Brom in 1.1 ccm Chloroform, die sofort entfärbt wurde. Nach Abziehen des Lösungsmittels kristallisierte der Rückstand bei Anreiben mit 2 ccm Tetrachlorkohlenstoff durch. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus demselben Solvens erhielt man 195 mg (65%) 2.2-Dimethoxy-2-[3-brom-5.5.6.6-tetramethoxy-5.6-dihydro- γ -pyronyl-(2)]-essigsäure-methylester (**12**) vom Schmp. 130–131°.

C₁₄H₂₁BrO₁₀ (429.2) Ber. C 39.18 H 4.94 Br 18.62 Gef. C 39.12 H 4.76 Br 19.34

IR (KBr): 1750, 1700, 1585/cm.

NMR (CDCl₃): s bei τ 6.15, 6.40, 6.58 und 6.64, wie 1 : 2 : 2 : 2.

UV (CH₃OH): 290 nm (lg ϵ = 3.9).

3) *Hydrierung von 19:* Bei der Hydrierung einer Lösung von 157 mg (0.37 mMol) **19** in 20 ccm Äthylacetat in Gegenwart von Palladium-Mohr wurden in 5 Stdn. 8.8 ccm Wasserstoff aufgenommen, wobei sich die Lösung entfärbte. Die nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels erhaltene Kristallmasse wurde dreimal aus heißem Benzol durch tropfenweises Versetzen mit Äther umgefällt: 130 mg (82%) 3.3.4.4.9.9.10.10-Octamethoxy-6.12-dioxa-tricyclo[6.4.0.0^{2.5}]dodecen-(1(8))-dion-(7.11) (**25**) vom Zers.-P. 155–160°.

C₁₈H₂₆O₁₂ (434.4) Ber. C 49.77 H 6.03
Gef. C 49.68 H 6.13 Mol.-Gew. 434 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 1745, 1690, 1590/cm.

NMR (CDCl₃): 5 nicht ganz aufgelöste Signale von 8 Methoxyl-Gruppen bei τ 6.4–6.7. A-Teil eines AB-Systems (J = 9 Hz) bei τ 5.28 (1H), eine Linie des B-Teils bei τ 6.78.

UV (CH₃OH): 272 nm (lg ϵ = 4.0).

4) *Bromierung von 25:* Eine Lösung von 90 mg (0.21 mMol) **25** in 5 ccm Chloroform wurde mit 0.2 ccm (0.2 mMol) einer 1 *m* Brom-Lösung in Tetrachlorkohlenstoff tropfenweise bei 0° versetzt, wobei die Entfärbung erst nach einigen Minuten einsetzte. Nach einer Stunde gewann man durch Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus 20 ccm Äther 47 mg (45%) des flockigen Brom-Derivats vom Zers.-P. 135–137°, dem möglicherweise Struktur **26** zukommt.

C₁₇H₂₃BrO₁₂ (499.3) Ber. C 40.90 H 4.64 Gef. C 40.86 H 4.77

IR (KBr): 1760, 1740, 1710, 1620/cm.

NMR (CDCl₃): dd ($J = 7$ und 1 Hz) bei τ 5.02 (≈ 1 H), s bei 6.22, 6.33, 6.40, 6.50, 6.55, 6.62 und 6.63 (je 3 H).

UV (CH₃OH): 277 nm ($\lg \epsilon = 3.9$).

5) *Hydrolyse von 19*: 155 mg (0.3 mMol) **19** wurden mit 3 ccm 7proz. Schwefelsäure verrieben, wobei die Mischung sich rot färbte. Nach einem Tag versetzte man mit 10 ccm Äther, worauf an der Phasengrenze ein kristallines Produkt ausfiel. Durch zweimaliges Umfällen aus Aceton/Äther gewann man 17 mg (11%) 2,2-Dimethoxy-2-[4,4,5,5-tetramethoxy-3,7-dioxo-2,8-dioxa-bicyclo[4.4.0]decadien-(1(6),9)-yl-(9)]-essigsäure-methylester (**28**) in büschelförmigen Nadeln vom Zers.-P. 218—220°.

C₁₇H₂₂O₁₂ (418.4) Ber. C 48.81 H 5.30

Gef. C 48.88 H 5.23 Mol.-Gew. 418 (massenspektrometr.)

IR (KBr): 3110, 1775, 1760, 1705, 1647, 1554/cm.

NMR (CDCl₃): s bei τ 3.40, 6.15, 6.40, 6.55 und 6.67, wie 1 : 3 : 6 : 6 : 6.

UV (CH₃OH): 315 nm ($\lg \epsilon = 4.0$).

[332/70]