

Tetramethoxyäthylen, X¹⁾

Das 1 : 2-Addukt von Tetramethoxyäthylen an Acetylendicarbon-säure-dimethylester

Reinhard W. Hoffmann^{*)}, Jürgen Gehlhaus, Gertrud Steinbach
und Hans J. Lindner

Institute für Organische Chemie der Universitäten Heidelberg und Marburg
und der Technischen Hochschule Darmstadt

Eingegangen am 23. Februar 1973

Bei der Umsetzung von Tetramethoxyäthylen mit Acetylendicarbonester entsteht ein 1 : 2-Addukt, dessen Struktur anhand des Brom-Derivats röntgenographisch ermittelt wurde.

Tetramethoxyethylene, X¹⁾

The 1 : 2-Adduct of Tetramethoxyethylene and Dimethyl acetylenedicarboxylate

The reaction of tetramethoxyethylene and dimethyl acetylenedicarboxylate yields a 1 : 2-adduct, the structure of which has been secured by x-ray analysis of its bromine derivative.

Bei der Umsetzung von Tetramethoxyäthylen mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester erhielt man neben einem 1 : 1-Addukt **2**²⁾ je nach Reaktionsführung in Ausbeuten bis zu 45% ein 1 : 2-Addukt, für das ursprünglich³⁾ Struktur **3** angenommen wurde. Die weitere Untersuchung zeigte, daß dieser Strukturvorschlag unzutreffend ist. Das UV-Spektrum des Adduktes — λ_{\max} 305 nm ($\log \epsilon = 3.5$), 265 (3.6) — war zwar mit **3** zu vereinbaren⁴⁾ und belegt die Anwesenheit eines Sorbinester-Chromophors. Die Tatsache aber, daß acht verschiedene Methoxyl-Signale im NMR-Spektrum gefunden wurden, war mit dem Strukturvorschlag **3** nur unter der Annahme in Einklang zu bringen, daß eine erhebliche Rotationsbehinderung alle Methoxyl-Gruppen anisochron macht. Allerdings zeigen unseres Wissens ähnliche Verbindungen keine ungewöhnlichen Effekte im NMR-Spektrum⁵⁾ und schließlich konnten die Methoxyl-Signale selbst durch Erhitzen auf 140°C nicht zur Koaleszenz gebracht werden. Insofern sollte dem erhaltenen 1 : 2-Addukt eine weniger symmetrische Struktur als **3** zukommen.

^{*)} Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg/Lahn, Lahnberge.

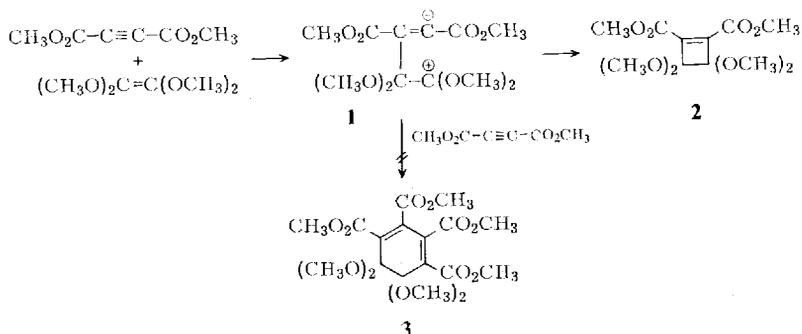
¹⁾ IX. Mitteil.: R. W. Hoffmann, U. Bressel und G. Mühl, Chem. Ber. **105**, 2104 (1972).

²⁾ R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, Chem. Ber. **104**, 873 (1971).

³⁾ R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **7**, 754 (1968).

⁴⁾ Vgl. M. Avram, I. G. Dinulescu, G. D. Mateescu und C. D. Nenitzescu, Rev. Roum. Chim. **14**, 1191 (1969); D. Seebach, Chem. Ber. **97**, 2953 (1964).

⁵⁾ S. z. B.: E. LeGoff und R. B. LaCount, J. Org. Chem. **29**, 423 (1964).



Um Anhaltspunkte für die wahre Struktur des Adduktes zu gewinnen, wurden nachstehende Reaktionen ausgeführt:

Die erschöpfende *Mikrohydrierung* an Palladium-Mohr verbrauchte stets mehr als ein und weniger als zwei Äquivalente Wasserstoff. Stoppte man die Hydrierung nach Aufnahme eines Äquivalentes Wasserstoff ab, so ließ sich eine Dihydro-Verbindung vom Schmp. 119–122°C isolieren. Im NMR-Spektrum erscheint eines der neu eingetretenen Wasserstoffatome als Singulett bei $\tau = 5.9$, das Signal des anderen Wasserstoffatoms war unter denen der Methoxyl-Gruppen verborgen.

Bei der *Bromierung* erhielt man zwei isomere Dibrom-Addukte, vom Schmp. 129 bzw. 136°C. Sowohl die Dihydro-Verbindung als auch die Dibrom-Addukte wiesen nur noch einen Maleinester-Chromophor mit $\lambda_{\text{max}} = 240 \text{ nm}$ ($\log \epsilon 3.9$) auf.

Durch Einwirkung von Dienen-enneacarbonyl konnte man einen *Eisen-tricarbonyl*-Komplex des Adduktes gewinnen.

Der *Abbau mit Jodwasserstoffsäure* lieferte in einem einzigen, bisher nicht reproduzierbaren Experiment eine acide Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ vom Schmp. 106–109°C, die neben vier Estermethoxyl-Gruppen im NMR-Spektrum Signale zweier OH-Gruppen bei $\tau = -6.3$ (scharf) und $\tau = -0.7$ (sehr breit) aufwies. Die tiefgreifende Veränderung des Moleküls bei diesem Abbau drückte sich auch in der Änderung des UV-Chromophors zu $\lambda_{\text{max}} 287$ (4.6), 330 (4.3) aus.

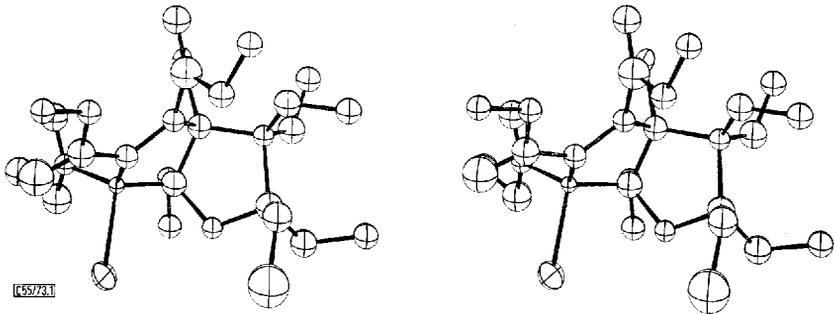
Da diese Ergebnisse keinen unmittelbaren Schluß auf die Natur des 1:2-Adduktes zuließen, wurden Kristalle des Brom-Adduktes vom Schmp. 136°C einer Röntgenstrukturanalyse unterworfen.

Das Ergebnis ist in der Abb. stereoskopisch⁶⁾ wiedergegeben. Man erkennt, daß der Verbindung die Struktur **6** mit einem Bicyclo[3.3.0]octan-Gerüst zukommt.

Diskussion

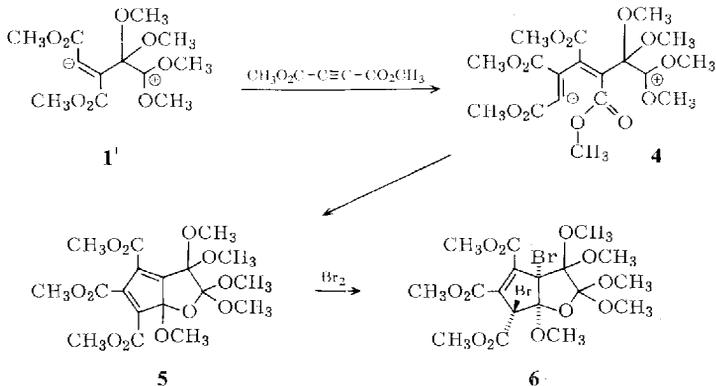
Die Röntgenstrukturanalyse weist die untersuchte Dibrom-Verbindung als **6** aus. Nimmt man an, daß die Brom-Addition nicht von tiefgreifenden strukturellen Änderungen begleitet war, so dürfte **5** der direkte Vorläufer von **6** sein, so daß Formelbild **5**

⁶⁾ C. K. Johnson, ORTEP, a Fortran Thermal-Ellipsoid Program for Crystal Structure Illustrations, ORNL-3794, 1965 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn. — Version des DRZ Darmstadt.



Stereoskopisches Molekülbild von 6

die Struktur des 1:2-Adduktes wiedergibt. Die spektroskopischen Daten des 1:2-Adduktes und vor allem der Mangel jeglichen Symmetrieelementes sind zwanglos mit der Struktur **5** vereinbar.

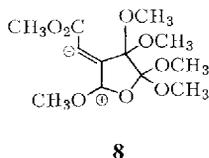
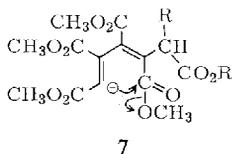


Damit stellt sich das Reaktionsgeschehen wie folgt dar: Tetramethoxyäthylen addiert sich an Acetylendicarbonester zum 1,4-Dipol, der, wenn er die U-förmige Konformation **1** einnimmt, leicht den Ring zu **2** schließt. Entsteht der 1,4-Dipol in der gestreckten Konformation **1'**, so bietet sich eine Chance zur Addition eines weiteren Moleküls von Acetylendicarbonester zu **4**, wie sie häufig in der Literatur beschrieben ist. Möglicherweise konkurriert die weitere Addition des Acetylendicarbonesters an **1'** mit einer Konformationsänderung zu **1**, wie die mit den Reaktionsbedingungen wechselnden²⁾ Ausbeuten an **2** und **5** vermuten lassen.

Die räumliche Struktur des 1:2-Adduktes **5** lehrt, daß die erste Acetyleneinheit in einer *trans*-Addition eingebaut wurde. Das ist für polare, nicht synchrone Additionen an Acetylene typisch⁷⁾. Die Folge dieser *trans*-Addition ist die Anordnung **4**, bei der zwangsläufig eine Estergruppe zwischen den Ladungszentren steht. Der Ladungsausgleich vollzieht sich dann unter Einbeziehung dieser Estergruppe, wobei der Bicyclus **5** resultiert. Die zweite Acetyleneinheit erleidet demnach eine *cis*-Addition (vgl. **1** → **2**).

⁷⁾ E. Winterfeldt, in H. G. Viehe (Herausgeber), Chemistry of Acetylenes, S. 267, M. Dekker, New York 1969.

Die Reaktionsfolge **1** → **4** → **5** findet eine gewisse Parallele in der Reaktion von Acetylendicarbonsäure-dimethylester mit Malodinitril bzw. Cyanessigester⁵⁾. Dabei wird ein **4**-analoges **1**:2-Addukt **7** durchlaufen, das sich unter Abspaltung von Methylat stabilisiert.



Eine alternative Deutung der Reaktion durch Cyclisierung des 1,4-Dipols **1'** zum 1,3-Dipol **8**, der die zweite Acetylen-Einheit einstufig *cis*-addiert, halten wir für wenig wahrscheinlich, denn der 5-Ring in **8** erlaubt dem 1,3-Dipol nicht, die typische „Allylanion“-Konfiguration (drei überlappende p-Orbitale mit vier Elektronen) einzunehmen.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Untersuchungen sowie der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* für Chemikalienspenden. Herrn Prof. Dr. E. Winterfeldt, Hannover, danken wir für nützliche Diskussionen und Hinweise.

Experimenteller Teil

1,1,3,3,4,4-Pentamethoxy-6,7,8-tris(methoxycarbonyl)-2-oxabicyclo[3.3.0]octa-5,7-dien (**5**): Zu 3.35 g (22.6 mmol) Tetramethoxyäthylen in 10 ml absol. Petroläther tropfte man unter Stickstoff und unter Rühren innerhalb von 1 h bei 40°C 3.0 g (21 mmol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester, wobei sich die zunächst farblose Lösung leicht gelb färbte. Nach 12 h bei 30°C hatten sich zwei Phasen gebildet, wobei aus der unteren, orangefarbenen Phase das 1:2-Addukt auskristallisierte. Die Kristallisation wurde durch Zugabe von Äther vervollständigt, wobei die Flüssigkeit wieder homogen wurde: 2.1 g (45%) rohes **5** vom Zers.-P. 114–120°C. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°C)/Äther (2:1), Zers.-P. 116°C.

$C_{18}H_{24}O_{12}$ (432.4) Ber. C 50.00 H 5.59

Gef. C 49.90 H 5.48 Mol.-Masse 428 (osmometr. in Benzol)

UV (CH₃OH): λ_{\max} 305 nm (log $\epsilon = 3.5$), 265 nm (3.6), 211 nm (3.8). — MS: *m/e* 432 (M⁺), 417, 401, 373, 342 (Basis), 327, 311, 299. — IR (KBr): 1740, 1720, 1645 und 1595 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): s bei $\tau = 6.15$ (breit), 6.18, 6.40, 6.52, 6.63, 6.65 und 6.73 wie 2:1:1:1:1:1; in *o*-Dichlorbenzol: s bei 3.12, 3.20, 3.29, 3.50, 3.57 und 3.59 ppm zu tieferem Feld von Octamethylidisiloxan wie 1:2:1:1:2:1. Bei 80°C sind im Äthermethoxyl-Bereich vier getrennte Signale zu erkennen, bei 114°C erscheinen im Estermethoxyl-Bereich zwei Signale im Verhältnis 1:3.

Aus der Reaktionslösung fällt beim Stehenlassen im Eisschrank weiteres 1:2-Addukt im Gemenge mit orangefarbenen Kristallen vom Schmp. 160–162°C aus, die folgende spektroskopischen Daten zeigen:

IR (CHCl₃): 1730 (breit), 1630, 1530, 1440 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): 8 teilweise überlappende Methoxyl-Signale zwischen $\tau = 6.0$ und 6.4.

a) *Hydrierung*: 244 mg (0.56 mmol) des 1:2-Adduktes **5** wurden in 5 ml Essigester in Gegenwart von Palladium-Mohr bis zur Aufnahme eines Äquivalentes Wasserstoff hydriert. Die

Lösung wurde unter Stickstoff und Licht-Ausschluß vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen, worauf im Kühlschrank 180 mg (73%) einer Dihydroverbindung vom Schmp. 119–122°C auskristallisierten. Der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial zeigte eine deutliche Depression.

MS: *m/e* 434 (M⁺), 419, 403, 370, 344, 343, 339, 329 (Basis), 311 (Basis), 297, 285, 269, 265, 253, 251, 219. — IR (KBr): 1740, 1720, 1640 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): s bei $\tau = 5.90, 6.18, 6.27, 6.48, 6.55$ und 6.70 wie 1 : 3 : 6 : 3 : 3 : 9.

b) *Bromierung*: 432 mg (1.0 mmol) des 1 : 2-Adduktes **5** wurden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit einer 1 N Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Die Lösung war nach 3 h entfärbt und zeigte im DC die Anwesenheit von 2 Produkten an. Die Reaktionslösung wurde durch PSC an Kieselgel mit Äther/Petroläther (9 : 1) aufgetrennt. Die Zonen wurden mit Chloroform extrahiert und die Chloroformextrakte eingedampft.

Die langsamer wandernde Substanz (124 mg, 21%) zeigte nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°C)/Äther einen Schmp. von 129°C.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 214 nm (log $\epsilon = 3.9$), 240 (3.9). — IR (KBr): 1750, 1730, 1630 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): 8 gleich intensive Singulets bei $\tau = 6.15, 6.20, 6.22, 6.30, 6.38, 6.46, 6.60$ und 6.73.

C₁₈H₂₄Br₂O₁₂ (592.2) Ber. C 36.51 H 4.09 Gef. C 36.35 H 4.05

Die rascher wandernde Substanz wurde in gleicher Weise isoliert: 154 mg (26%) 5*r*,8*t*-Dibrom-1*c*,3,3,4,4-pentamethoxy-6,7,8-tris(methoxycarbonyl)-2-oxabicyclo[3.3.0]oct-6-en (**6**) vom Schmp. 136°C nach Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°C)/Äther.

UV (CH₃OH): λ_{\max} 208 nm (log $\epsilon = 3.9$), 240 (3.9). — IR (KBr): 1740 (breit), 1635 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): 6 s bei $\tau = 6.10, 6.22, 6.30, 6.37, 6.39$ und 6.54 wie 1 : 2 : 1 : 1 : 1 : 2.

C₁₈H₂₄Br₂O₁₂ (592.2) Ber. C 36.51 H 4.09 Gef. C 36.42 H 4.04

c) *Eisen-tricarbonyl-Komplex*: 800 mg (2.2 mmol) Dieisen-enneacarbonyl und 582 mg (1.35 mmol) des 1 : 2-Adduktes **5** wurden in 20 ml Dioxan 2 d bei Raumtemp. gerührt. Das Produkt-Gemisch wurde durch PSC an Kieselgel mit Äther als Laufmittel aufgetrennt. Die am raschesten wandernde Zone wurde mit Äther eluiert und nach Entfernen des Lösungsmittels aus Essigester/Petroläther (40–60°C) umkristallisiert: 91 mg (12%) gelbe Kristalle vom Zers.-P. 98°C.

MS: 544 (M⁺ – CO), 541 (M⁺ – OCH₃), 516 (M⁺ – 2CO), 488 Basis (M⁺ – 3CO), 457 (M⁺ – 3CO – OCH₃), 414, 370, 357, 339, 327, 311, 281, 265, 253. — IR (KBr): 2140, 2070 (leicht aufgespalten), 2020, 1750, 1650 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): 5 s bei $\tau = 6.23, 6.30, 6.37, 6.39$ und 6.72 wie 2 : 1 : 1 : 2 : 2.

C₂₁H₂₄FeO₁₅ (572.2) Ber. C 44.08 H 4.23 Gef. C 44.62 H 4.28

d) *Abbau*: 1.60 g (2.45 mmol) des 1 : 2-Adduktes **5** wurden in 5 ml Wasser aufgeschlämmt und unter Rühren tropfenweise mit 1 ml 48proz. Jodwasserstoffsäure versetzt. Unter Jod-Abspaltung entstand ein braunschwarzes Öl, aus dem langsam 460 mg (55%) einer gelben Verbindung auskristallisierten. Nach Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°C)/Benzol (4 : 1) Schmp. 106–109°C. Die Substanz löste sich in wäbr. Hydrogencarbonatlösung und ließ sich nach Ansäuern erneut mit Äther extrahieren.

MS: *m/e* 342 (M⁺), 311, 310, 283, 282, 251 (Basis), 250, 219, 191. — IR (KBr): 3220, 1770, 1750, 1670, 1630 cm⁻¹. — NMR (CDCl₃): s bei $\tau = -6.3$, breites Signal bei $\tau = -0.7$, s $\tau = 6.05, 6.08, 6.10$ und 6.17 wie 1 : 1 : 3 : 3 : 3 : 3.

C₁₄H₁₄O₁₀ (342.6) Ber. C 49.13 H 4.12 Gef. C 49.04 H 4.39

Atomparameter. Die Standardabweichungen der letzten Stellen sind in Klammern angegeben

Atom	X	Y	Z	
Br (1)	0.4158 (10)	0.4563 (2)	0.1821 (5)	a)
Br (2)	0.9614 (10)	0.3250 (2)	0.3452 (5)	a)
C (3)	0.265 (6)	0.399 (1)	0.202 (4)	1.2 (8)
C (4)	0.372 (8)	0.364 (2)	0.226 (5)	2.4 (11)
C (5)	0.329 (7)	0.338 (2)	0.333 (4)	2.3 (10)
C (6)	0.178 (8)	0.360 (2)	0.393 (5)	2.7 (11)
C (7)	0.714 (8)	0.136 (2)	0.045 (4)	2.0 (10)
C (8)	0.849 (11)	0.092 (2)	0.061 (6)	3.4 (15)
O (9)	0.300 (5)	0.432 (1)	0.430 (3)	2.0 (7)
C (10)	0.186 (8)	0.407 (2)	0.337 (4)	3.1 (11)
C (11)	0.126 (7)	0.398 (2)	0.074 (4)	2.0 (10)
O (12)	0.069 (5)	0.363 (1)	0.042 (3)	3.7 (8)
O (13)	0.033 (6)	0.438 (1)	0.051 (3)	4.2 (9)
C (14)	0.377 (9)	0.068 (2)	0.447 (5)	4.1 (13)
C (15)	0.476 (8)	0.349 (2)	0.127 (5)	3.3 (12)
O (16)	0.495 (6)	0.366 (1)	0.029 (4)	5.4 (10)
O (17)	0.566 (5)	0.307 (1)	0.146 (3)	2.4 (7)
C (18)	0.691 (7)	0.292 (2)	0.053 (4)	2.4 (10)
C (19)	0.404 (9)	0.292 (2)	0.358 (5)	4.4 (13)
O (20)	0.323 (5)	0.256 (1)	0.331 (3)	3.5 (8)
O (21)	0.572 (5)	0.292 (1)	0.437 (3)	2.7 (7)
C (22)	0.650 (8)	0.245 (2)	0.494 (4)	2.6 (11)
O (23)	0.819 (5)	0.174 (1)	0.095 (3)	3.3 (8)
C (24)	0.910 (7)	0.178 (2)	0.233 (4)	2.9 (10)
O (25)	0.571 (5)	0.125 (1)	0.118 (3)	3.6 (8)
C (26)	0.477 (8)	0.160 (2)	0.158 (5)	3.1 (12)
O (27)	0.807 (5)	0.056 (1)	0.148 (3)	3.3 (8)
C (28)	0.857 (8)	0.068 (2)	0.291 (4)	2.8 (11)
O (29)	0.023 (5)	0.105 (1)	0.074 (3)	3.7 (8)
C (30)	0.154 (11)	0.066 (3)	0.056 (7)	7.0 (19)
O (31)	0.007 (5)	0.423 (1)	0.321 (3)	2.2 (7)
C (32)	0.961 (8)	0.471 (2)	0.328 (5)	2.7 (12)

a) Anisotrope Temperaturfaktoren $T = \exp(-(\beta_{11}h^2 + \beta_{22}k^2 + \beta_{33}l^2 + 2\beta_{12}hk + 2\beta_{13}hl + 2\beta_{23}kl))$

Atom	β_{11}	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Br (1)	0.037 (2)	0.0007 (1)	0.0066 (5)	-0.0007 (4)	-0.0020 (8)	0.0010 (2)
Br (2)	0.028 (2)	0.0009 (1)	0.0046 (5)	-0.0011 (3)	-0.0007 (7)	-0.0002 (2)

2. Röntgenstrukturanalyse von 6

Kristalldaten: Monokline farblose Kristallnadeln, Schmp. 136°C, $C_{18}H_{24}Br_2O_{12}$, Mol.-Masse 592.2.

Gitterkonstanten: $a = 7.53 \text{ \AA}$, $b = 29.70 \text{ \AA}$, $c = 10.20 \text{ \AA}$, $\beta = 107.85^\circ$; $V_{EZ} = 2261 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $D_{\text{ber}} = 1.740 \text{ g/cm}^3$. Raumgruppe: $P 2_1/n (C_{2h}^5)$.

Intensitätsmessung: 2116 Reflexe der Schichten $0kl$ bis $4kl$ wurden mit monochromatisierter $Cu_{K\alpha}$ -Strahlung mit einem automatischen Weissenberg-Diffraktometer gemessen. 913 Reflexe mit $F \leq 3.0 \sigma$ wurden zur Strukturaufklärung verwendet.

Die Strukturaufklärung erfolgte nach der Schwcratommethode. Die Verfeinerung durch LSQ-Rechnungen⁸⁾ und Differenz-Fouriersynthesen wurde bis zu einem konventionellen R -Faktor von 13% durchgeführt. Die gefundenen Parameter sind in der Tabelle zusammengefaßt. Bindungslängen und -winkel liegen in dem für die Verbindung erwarteten Bereich.

Die experimentellen Arbeiten zur Röntgenstrukturanalyse wurden im Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt, die Rechnungen im Rechenzentrum der Technischen Hochschule Darmstadt und im Deutschen Rechenzentrum Darmstadt durchgeführt.

⁸⁾ W. R. Busing, K. O. Martin und H. A. Levy, ORFLS, a Fortran Crystallographic Least Squares Program, ORNL-TM 305, 1962, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tenn.