

Carbene, 13<sup>1)</sup>

## Über die Struktur eines neuen Dimeren von Bis(methoxycarbonyl)-carben

Klaus Eichhorn und Reinhold Hoge

Fachrichtung 17.3, Kristallographie der Universität des Saarlandes,  
D-6600 Saarbrücken, und

Gerhard Maas\* und Manfred Regitz

Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern, D-6750 Kaiserslautern

Eingegangen am 17. Dezember 1976

---

Bei der Photolyse von Diazomalonsäure-dimethylester (**1**) in einer Schmelze von 1,4-Dichlorbenzol entsteht ein formales Dimeres des Bis(methoxycarbonyl)carbena (**2**), dessen Struktur 2,5-Dimethoxy-3-oxo-2,3-dihydro-2,4-furandicarbonsäure-dimethylester (**6**) durch Röntgenstrukturanalyse gesichert wurde. **6** ist durch [3 + 2]-Cycloaddition des als Dipol (**2b**) reagierenden  $\alpha$ -Oxocarbens **2a** an das durch Wolff-Umlagerung aus **2** gebildete Keten **3** entstanden.

Carbenes, 13<sup>1)</sup>

### On the Structure of a New Dimer of Bis(methoxycarbonyl)carbene

Photolysis of dimethyl diazomalonate (**1**) in molten 1,4-dichlorobenzene yields a formal dimer of bis(methoxycarbonyl)carbene (**2**). An X-ray structure analysis confirmed the structure to be that of dimethyl 2,5-dimethoxy-3-oxo-2,3-dihydro-2,4-furandicarboxylate (**6**). This compound is formed by [3 + 2]-cycloaddition of the  $\alpha$ -oxocarbene **2a**, which reacts as a 1,3-dipole (**2b**), to the ketene **3**, generated from **2** by Wolff rearrangement.

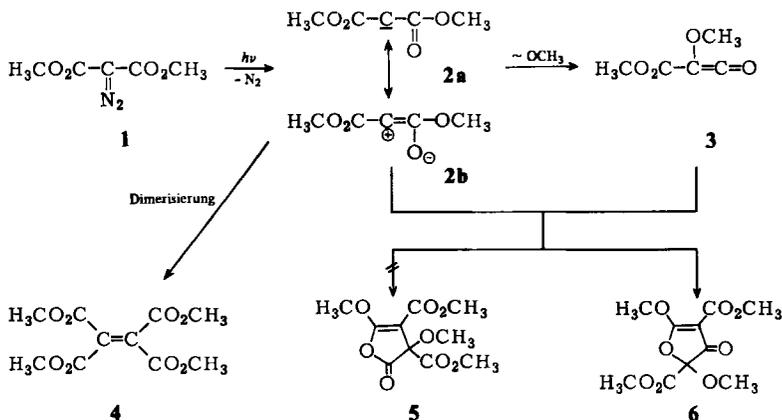
---

Im Rahmen unserer Untersuchungen über das Norcaradien/Cycloheptatrien-Gleichgewicht<sup>2)</sup> haben wir auch Diazomalonsäure-dimethylester in einer Schmelze ( $65^{\circ}\text{C} \leq T \leq 100^{\circ}\text{C}$ ) von 1,4-Dichlorbenzol bestrahlt. Neben 2,5-Dichlornorcaradien-7,7-dicarbon-säure-dimethylester, Chlor(4-chlorphenyl)malonsäure-dimethylester und 5- (bzw. 6)-Chlor-2-methoxybenzofuran-3-carbonsäure-methylester entsteht dabei in 27proz. Ausbeute eine farblose, hydrolyseempfindliche Verbindung, die laut Elementaranalyse und Massenspektrum ein Dimeres von Bis(methoxycarbonyl)carben (**2**) darstellt, das aber nicht mit dem ebenfalls gebildeten Ethylentetracarbonsäure-tetramethylester (**4**) identisch ist.

### Bildung und Konstitution von **6**

Es ist bekannt, daß die Bestrahlung oder Thermolyse von  $\alpha$ -Diazoketonen zu Carben-dimeren führen kann, denen die Struktur ungesättigter  $\gamma$ -Lactone („Butenolide“) zukommt<sup>3)</sup>. Sie kommen durch regiospezifische [3 + 2]-Cycloaddition primär gebildeter

Ketocarbene an Ketene zustande, die aus der *Wolff*-Umlagerung der Carbene resultieren. Wie *Ried* und *Mengler*<sup>4)</sup> zeigten, ist auch die direkte Anlagerung noch vorhandener Diazoverbindung an das Keten mit nachfolgender Stickstoffabspaltung möglich. Nachdem nun seit einigen Jahren auch für  $\alpha$ -Diazocarbonsäureester die Möglichkeit einer lichtinduzierten *Wolff*-Umlagerung über intermediär gebildete Carbene gesichert ist<sup>5,6)</sup>, sollte auch für sie eine derartige Reaktionsweise möglich sein.



Während die Grundkörper von 5 und 6 IR-spektroskopisch sowie durch ihr Hydrolyseverhalten eindeutig unterscheidbar sind, schienen uns beide Methoden im vorliegenden Fall wenig beweiskräftig. Die beobachteten CO-Valenzschwingungen im IR-Spektrum bei 1780, 1749, 1698  $cm^{-1}$  ermöglichen keine eindeutige Zuordnung der Keton-Absorption, die für  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Fünfringlactone des Typs 5 (cyclische Vinylesterstruktur) bei 1770–1800  $cm^{-1}$ <sup>7)</sup>, für 3-Oxo-2,3-dihydrofurane 6 bei 1700–1715  $cm^{-1}$ <sup>8)</sup> registriert wird. Aus diesem Grunde haben wir eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt, die dem „Carbendimeren“ die Konstitution 6 zuweist (s. Abb. 1). Demnach läßt sich mit Sicherheit die IR-Absorption bei 1780  $cm^{-1}$  der Carbonesterfunktion an C-2 zuordnen, während auch der Vergleich mit literaturbekanntem Daten keine eindeutige Zuordnung der beiden anderen Carbonylvalenzschwingungen ermöglicht. Im UV-Spektrum entspricht das Maximum bei 260 nm ( $\epsilon = 13670$ ) der Ringketon-Funktion<sup>8)</sup>.

<sup>1)</sup> 12. Mittel.: *W. Welter* und *M. Regitz*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 1473.

<sup>2)</sup> *G. Maas* und *M. Regitz*, *Chem. Ber.* **109**, 2039 (1976).

<sup>3a)</sup> *K. B. Wiberg* und *T. W. Hutton*, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5361 (1954). — <sup>3b)</sup> *J. E. Baldwin*, *Tetrahedron* **20**, 2933 (1964). — <sup>3c)</sup> *P. Yates* und *T. Y. Clark*, *Tetrahedron Lett.* **1961**, 435.

<sup>4)</sup> *W. Ried* und *H. Mengler*, *Angew. Chem.* **73**, 218 (1961); *Liebigs Ann. Chem.* **651**, 54 (1962); **678**, 113 (1964).

<sup>5)</sup> *A. P. Marchand* und *N. M. Brockway*, *Chem. Rev.* **74**, 431 (1974).

<sup>6)</sup> Bei der von uns gewählten Reaktionstemperatur dürfte eine thermisch induzierte *Wolff*-Umlagerung des Diazomalonesters 1 ausscheiden, da sie erst bei Temperaturen von 280 bis 330 °C beobachtet wurde: *D. C. Richardson*, *M. E. Hendrick* und *M. Jones jr.*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3790 (1971).

<sup>7)</sup> *L. J. Bellamy*, *Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution*, 2. Aufl., Steinkopff, Darmstadt 1966.

<sup>8a)</sup> *C. H. Eugster*, *K. Allner* und *R. E. Rosenkranz*, *Chimia* **15**, 516 (1961). — <sup>8b)</sup> *R. E. Rosenkranz*, *K. Allner*, *R. Good*, *W. v. Philipsborn* und *C. H. Eugster*, *Helv. Chim. Acta* **46**, 1259 (1963).



Eine derartige Reaktionsweise ist von einer zu **6** analogen, in 2-Stellung unsubstituierten Verbindung bekannt<sup>15)</sup>. Auch ist die bevorzugte Spaltung der exocyclischen vor der endocyclischen Enolether-Funktion nicht überraschend, da man einerseits um die relative Säurestabilität von 3-Oxo-2,3-dihydrofuranen<sup>8b)</sup>, andererseits um die leichte Hydrolysierbarkeit von Enolethern weiß. Stärkstes Konstitutionsargument für **10** ist eine IR-Absorption bei  $1800\text{ cm}^{-1}$ , die der Keton-Valenzschwingung zuzuordnen ist. Diese Schwingung wird für das Grundgerüst der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Fünfringlactone zwar bei  $1750\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, jedoch deuten die literaturbekannten IR-Daten dieser Verbindungsklasse darauf hin, daß Elektronenakzeptorsubstituenten am Ring diese Absorption merklich kurzwellig verschieben<sup>16)</sup>.

### Röntgenstrukturanalyse von **6**

Die Struktur wurde mit 945 Reflexen, für die  $F_o > 3\sigma(F_o)$  galt, bis  $R = 0.0483$  verfeinert. Abb. 1 zeigt einen ORTEP-Plot<sup>17)</sup> des Moleküls, Abb. 2 enthält Bindungslängen und -winkel.

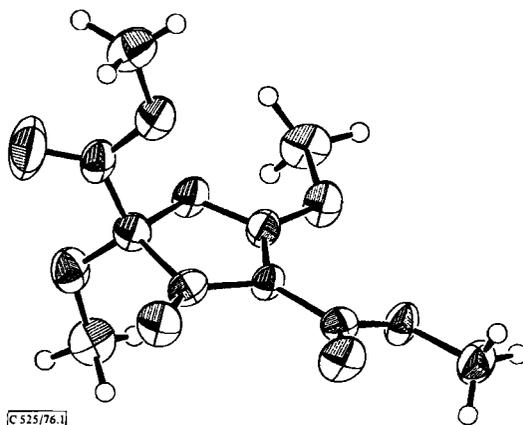


Abb. 1. Molekülstruktur von **6**. Die thermischen Schwingungsellipsoide geben eine 50proz. Wahrscheinlichkeit wieder

Der Dihydrofuranring ist annähernd planar. Durch  $O(1)\text{--}C(4)\text{--}C(3)\text{--}C(2)$  wird eine Least-squares-Ebene definiert, von der kein Atom mehr als  $0.001\text{ \AA}$  entfernt ist. Der Abstand von  $C(1)$  zu dieser Ebene beträgt lediglich  $0.035\text{ \AA}$ , was einem Torsionswinkel von  $1.2^\circ$  ( $1.6^\circ$ ) um die Bindungen  $C(3)\text{--}C(4)\text{--}O(1)\text{--}C(1)$  bzw.  $C(4)\text{--}C(3)\text{--}C(2)\text{--}C(1)$  entspricht. Da auch die exocyclischen Substituenten an  $C(2)$ ,  $C(3)$  und  $C(4)$  in der Ringebene liegen, sind die geometrischen Voraussetzungen für ein mesomeriefähiges System gegeben. Der besondere Bindungszustand dieses konjugationsfähigen Molekülteils dokumentiert sich in den Bindungslängen, wenn man sie mit analogen Ab-

<sup>15)</sup> T. P. C. Mulholland, R. Foster und D. B. Haydock, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1972**, 1225.

<sup>16)</sup> D. E. Ames, R. E. Bowman und T. F. Grey, J. Chem. Soc. **1954**, 375; W. Haefliger und T. Petrzilka, Helv. Chim. Acta **49**, 1937 (1966); J. P. Freeman, J. A. Kassner und R. C. Grabiak, J. Org. Chem. **40**, 3402 (1975).

<sup>17)</sup> C. K. Johnson, ORTEP-Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee (USA), 1965.

ständen in der Methoxy- bzw. Carbonester-Gruppe an C(1) vergleicht. Besonders stark betroffen ist die C(2)–C(3)-„Einfachbindung“, die um etwa 0.1 Å kürzer ist als eine unkonjugierte allylische Einfachbindung. Bemerkenswert sind auch die endocyclischen Bindungswinkel, die durchweg kleiner sind als erwartet. Ganz analoge Verhältnisse wurden auch in einem anderen 3-Oxo-2,3-dihydrofuran angetroffen<sup>18)</sup>.

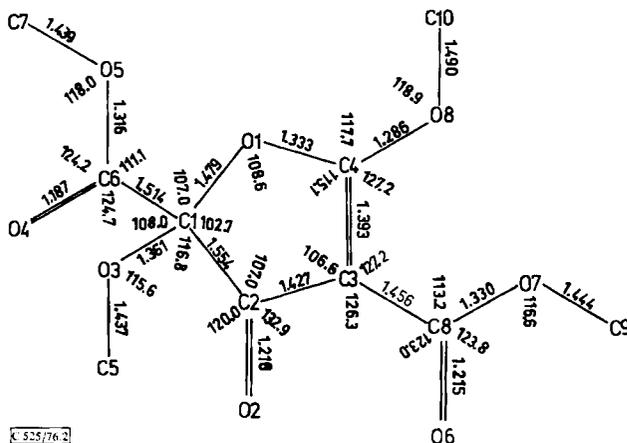


Abb. 2. Bindungslängen in Å ( $\sigma = \pm 0.008$  Å) und -winkel in Grad ( $\sigma = \pm 0.5^\circ$ )

Dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* danken wir für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Heizblock, unkorrigiert. – IR-Spektren: Beckman IR-20 A. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian NV 14 (Tetramethylsilan als innerer Standard). – UV-Spektren: Zeiss DMR 10. – Elementaranalysen: Verfahren von *Merz* und *Pfab*<sup>19)</sup>.

2,5-Dimethoxy-3-oxo-2,3-dihydro-2,4-furandicarbonsäure-dimethylester (6): Synthese und Eigenschaften s. Lit.<sup>2)</sup> Die Reaktionstemp. kann bis auf 65°C erniedrigt werden, ohne daß sich die Ausb. an **6** ändert. – IR (KBr): 1780 (2-Carbonester), 1749, 1698, 1568 cm<sup>-1</sup>. – UV (Ethanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 260 (4.136), 221 nm (4.031).

2-Methoxy-5-oxo-4,4-diphenyl-4,5-dihydro-3-furancarbonsäure-methylester (7): 4.55 g (28 mmol) **1**<sup>20)</sup> und 4.0 g (20 mmol) Diphenylketen<sup>21)</sup> werden in 40 ml wasserfreiem Benzol in Gegenwart von 30 mg Kupfer(II)-acetylacetonat 21 h unter Rückfluß erhitzt. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand an 160 g Kieselgel (Merck, 0.02–0.5 mm) mit 700 ml Chloroform säulenchromatographisch aufgetrennt. Als zweite Fraktion erhält man 1.0 g (11%, bezogen auf eingesetztes **1**) farblose Kristalle vom Schmp. 131°C (Ether/Petrolether 30–75°C, 1:3). – IR

<sup>18)</sup> K. Eichhorn und K. Fischer, zur Publikation eingereicht bei Cryst. Struct. Commun.

<sup>19)</sup> W. Merz und W. Pfab, Mikrochem. J. **10**, 346 (1966).

<sup>20)</sup> M. Regitz und A. Liedhegener, Chem. Ber. **99**, 3128 (1966).

<sup>21)</sup> L. J. Smith und H. H. Hoehn, Org. Synth. **20**, 47 (1940).

(KBr): 1823 (CO-Lacton), 1702 (CO-Ester), 1665  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.56$  (s,  $\text{CH}_3$ -Ester), 4.13 (s,  $\text{CH}_3$ -Enoether), 7.34 (m, arom. H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{O}_5$  (324.3) Ber. C 70.36 H 4.97 Gef. C 70.6 H 5.00

**Hydrolyse von 6:** Die Suspension von 230 mg 6 in 15 ml Methanol wird mit 0.1 ml konz. Salzsäure versetzt, wobei nach einigen min eine klare Lösung entsteht. Man rührt 5 h bei 40°C, entfernt das Lösungsmittel i. Vak., nimmt in Chloroform auf und neutralisiert mit festem Natriumcarbonat. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. nimmt man in wenig Essigsäure-ethylester auf und erhält durch Tieftemperaturkristallisation 150 mg (69%) farblosen 3-Hydroxy-2-methoxy-5-oxo-2,5-dihydro-2,4-furandicarbonsäure-dimethylester (10) vom Schmp. 79°C. — IR (KBr): 3205 (OH), 1799 (CO-Lacton), 1780 (CO-Ester an C-2), 1691 (CO-Ester an C-4), 1647  $\text{cm}^{-1}$  (C=C). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.50$  (s,  $\text{CH}_3$ -Ether), 3.86, 3.96 (jeweils s,  $\text{CH}_3$ -Ester), 9.76 (s, breit, OH).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$  (246.2) Ber. C 43.91 H 4.09 Gef. C 43.3 H 4.06

### Röntgenstrukturanalyse von 6

**Kristalldaten:** Triklone Kristalle mit den Gitterkonstanten  $a = 8.231(4)$ ,  $b = 11.017(5)$ ,  $c = 6.911(4)$  Å,  $\alpha = 108.32(5)$ ,  $\beta = 102.07(5)$ ,  $\gamma = 80.63(3)^\circ$ ,  $V_{\text{EZ}} = 578.5$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $d_{\text{rön}} = 1.49$  g · cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 272$ ,  $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 8.78$  cm<sup>-1</sup>, Raumgruppe  $P\bar{1}-C_1^1$ .

Tab.: Oben: Abschließende Atomparameter für 6. Standardabweichungen stehen in Klammern. Alle Parameter sind mit  $10^4$  multipliziert. Der anisotrope Temperaturfaktor hat die Form  $\exp[-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + \dots + 2U_{23}klb^*c^*)]$

Unten: Abschließende Parameter (Standardabweichungen) der H-Atome. Die Lageparameter sind mit  $10^3$  multipliziert

Atom	x/a	y/b	z/c	$u_{11}$	$u_{22}$	$u_{33}$	$u_{12}$	$u_{13}$	$u_{23}$
C(1)	3098 (5)	1827 (4)	7864 (7)	253 (25)	406 (28)	533 (31)	- 15 (21)	141 (23)	152 (24)
C(2)	1557 (5)	2867 (4)	7865 (7)	280 (26)	390 (27)	453 (29)	40 (21)	95 (23)	101 (23)
C(3)	2116 (5)	3948 (4)	7576 (7)	208 (24)	294 (25)	477 (30)	54 (19)	105 (22)	139 (22)
C(4)	3791 (5)	3614 (4)	7369 (7)	357 (27)	320 (26)	483 (30)	- 8 (21)	128 (23)	136 (23)
C(5)	3876 (6)	2485 (5)	11506 (8)	450 (32)	597 (34)	587 (35)	- 57 (26)	45 (27)	158 (28)
C(6)	2788 (5)	530 (4)	6063 (8)	295 (27)	395 (29)	702 (35)	73 (22)	188 (25)	261 (26)
C(7)	2045 (7)	- 124 (5)	2429 (9)	671 (38)	491 (33)	647 (38)	- 62 (28)	138 (31)	13 (29)
C(8)	1115 (6)	6155 (4)	7500 (7)	455 (28)	362 (27)	355 (28)	- 61 (22)	95 (23)	67 (22)
C(9)	1122 (6)	7306 (5)	7545 (8)	536 (34)	396 (29)	721 (38)	108 (25)	219 (29)	213 (28)
C(10)	6531 (5)	3763 (5)	6882 (8)	95 (24)	677 (35)	870 (41)	67 (23)	211 (26)	222 (31)
O(1)	4406 (3)	2437 (3)	7480 (5)	217 (16)	370 (17)	682 (22)	61 (13)	166 (15)	194 (16)
O(2)	204 (4)	2646 (3)	8051 (5)	233 (17)	590 (21)	776 (24)	- 13 (15)	194 (16)	240 (19)
O(3)	3597 (4)	1459 (3)	9618 (5)	406 (20)	518 (20)	587 (22)	46 (16)	75 (17)	274 (17)
O(4)	2829 (6)	- 417 (3)	6222 (7)	1631 (45)	431 (23)	841 (31)	-163 (25)	80 (29)	264 (22)
O(5)	2421 (4)	907 (3)	4291 (5)	656 (23)	409 (19)	578 (22)	- 16 (17)	120 (19)	133 (17)
O(6)	- 399 (3)	5593 (3)	7322 (5)	157 (16)	556 (21)	815 (25)	57 (14)	156 (18)	201 (19)
O(7)	2028 (3)	6088 (3)	7673 (5)	311 (17)	358 (17)	754 (22)	45 (14)	137 (16)	202 (16)
O(8)	4765 (4)	4295 (3)	7020 (5)	261 (17)	463 (19)	804 (25)	5 (14)	184 (17)	265 (18)

Atom	x/a	y/b	z/c	$B$ (Å <sup>2</sup> )
H(5.1)	439 (7)	212 (5)	1265 (9)	4.8 (1.4)
H(5.2)	452 (5)	308 (5)	1152 (7)	3.3 (1.2)
H(5.3)	273 (7)	238 (6)	1193 (9)	5.8 (1.6)
H(7.1)	107 (8)	- 36 (6)	255 (9)	6.7 (1.7)
H(7.2)	191 (8)	18 (6)	136 (10)	6.4 (1.7)
H(7.3)	267 (9)	- 99 (7)	244 (11)	9.3 (2.2)
H(9.1)	205 (7)	791 (5)	770 (8)	4.4 (1.4)
H(9.2)	45 (6)	720 (5)	620 (7)	3.2 (1.2)
H(9.3)	43 (7)	761 (5)	850 (9)	4.7 (1.4)
H(10.1)	705 (7)	441 (5)	650 (9)	5.1 (1.5)
H(10.2)	656 (5)	279 (4)	583 (7)	2.1 (1.0)
H(10.3)	708 (7)	365 (5)	820 (8)	4.5 (1.4)

C 525/76. Tab.

**Intensitätsmessung:** Ein Kristall wurde zum Schutz vor Hydrolyse in eine Glaskapillare eingeschlossen und mit ( $\bar{1}00$ ) parallel zur  $\Phi$ -Achse eines Automatischen Einkristall-Diffraktometers (Siemens) montiert. Im Bereich  $0 < \Theta \leq 48.00^\circ$  wurden 1088 unabhängige Reflexe vermessen

(Cu-K $_{\alpha}$ , Ni-Filter, 5-Wert-Messung im  $\Theta/2\Theta$ -Scan, Scangeschwindigkeit 2.5°/min, Flankenweite 0.40°). Drei Achsenreflexe, die nach jeweils 30 Reflexen angefahren wurden, zeigten nur statistische Schwankungen. Bei der Datenreduktion wurde keine Absorptionskorrektur durchgeführt.

*Lösung des Phasenproblems und Strukturverfeinerung:* Die Struktur wurde mit dem Programmsystem MULTAN<sup>22)</sup> auf der Basis von 200 Reflexen mit  $E \geq 1.30$  gelöst, wobei eine richtige Lösung erst für einen Startsatz von 5 Reflexen (außer den Ursprung definierenden Reflexen) erhalten wurde. Die Verfeinerung erfolgte nach einem Block-diagonal-Least-squares-Verfahren mit 945 Reflexen, für die  $F_o \geq 3\sigma(F_o)$  galt. Einer Differenz-Fourier-Synthese wurden die Lagen der H-Atome entnommen, die als Temperaturfaktor  $B_{iso}$  ihres Bindungspartners erhielten und mit ihren Ortsparametern in die Verfeinerung aufgenommen wurden. Das Gewichtssystem der letzten Zyklen war  $\sqrt{w} = 1$  für  $F_o \leq 25.0$ , sonst  $\sqrt{w} = 25.0/F_o$ . Konvergenz war erreicht bei  $R = 0.0483$ ,  $R_w = (\Sigma w \Delta F^2 / \Sigma w F_o^2)^{1/2} = 0.0532$ <sup>23)</sup>. Die abschließenden Ortskoordinaten und thermischen Parameter stehen in der Tabelle.

<sup>22)</sup> P. Main, M. M. Woolfson, L. Lessinger, G. Germain und J.-P. Declercq, MULTAN 74, University of York, York (England) 1974.

<sup>23)</sup> Die Rechnungen wurden auf der TR 440 der Universität des Saarlandes in Saarbrücken durchgeführt.