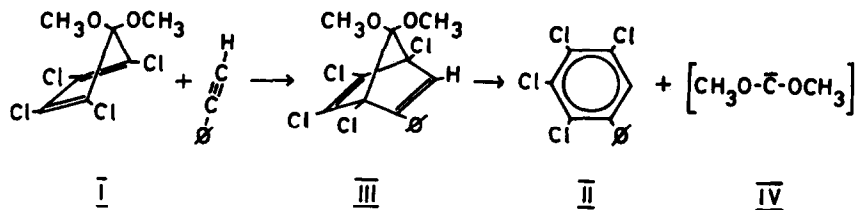


THERMISCHE SPALTUNG VON 7,7-DIMETHOXY-BICYCLOHEPTADIEN-
 [2:2:1]-DERIVATEN, EIN WEG ZUM TETRAMETHOXY-ÄTHYLEN

Reinhard W. Hoffmann und Helmut Häuser

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
 (Received 20 November 1963)

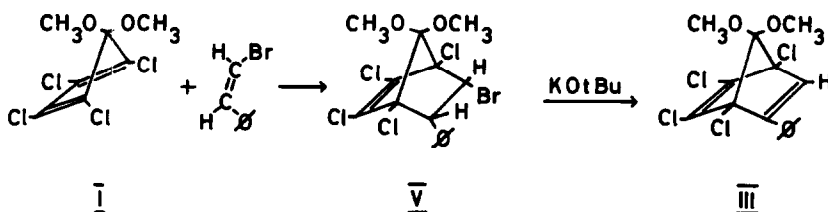
Die Suche nach den Dialkoxycarbenen, den Acetalen des Kohlenmonoxyds, nahm schon vor dreißig Jahren ihren Anfang (1). Zur Erzeugung dieser Spezies schien die Zersetzung von 7,7-Dialkoxybicycloheptadien-[2:2:1]-Derivaten geeignet, zumal [2:2:1]-Bicycloheptadien-7-on-Derivate leicht CO abspalten (2) und da weiterhin die Umsetzung von Tetrachlor-dimethoxy-cyclopentadien (I) mit Phenylacetylen Tetrachlor-diphenyl (II) ergibt (3).



- (1) H.Scheibler und H.J.Schmidt, Ber.dtsch.chem.Ges. 69B, 12 (1936) und frühere Arbeiten; F.Adickes, ibid. 60, 272 (1927).
 (2) C.F.H.Allen, Chem.Reviews 37, 209 (1945), 62, 653 (1962).
 (3) E.T.McBee, W.R.Diveley und J.E.Burch, J.Amer.chem.Soc. 77, 385 (1955).

Diese Reaktion läuft wohl über das Addukt III ab, doch wurden keine Folgeprodukte des der Brücke entsprechenden interessierenden Fragments IV nachgewiesen.

Offensichtlich ist die thermische Stabilität von III nicht ausreichend für die Bedingungen der Diels-Alder-Reaktion. Deswegen wurde I durch 70-stdg. Erhitzen mit β -Bromstyrol auf 130° in 60-proz. Ausbeute in V umgewandelt (4); (V, Fp. 122° ; NMR Multipl. 2,8 τ , Doubl. 5,05 und 6,00 τ , $J = 9$ cps, also cis-Wasserstoffatome (5), exo-oder endo-Stellung unbestimmt, zwei Singletts 6,33 und 6,42 τ):



Die Behandlung von V mit Kalium-tert.butanolat in tert.Butanol bei 50° führte dann in 80-proz. Ausbeute zu III (Fp. 94° ; NMR Multipl. 2,67 τ , Singletts 3,58 und 6,50 τ , wie 1:6).

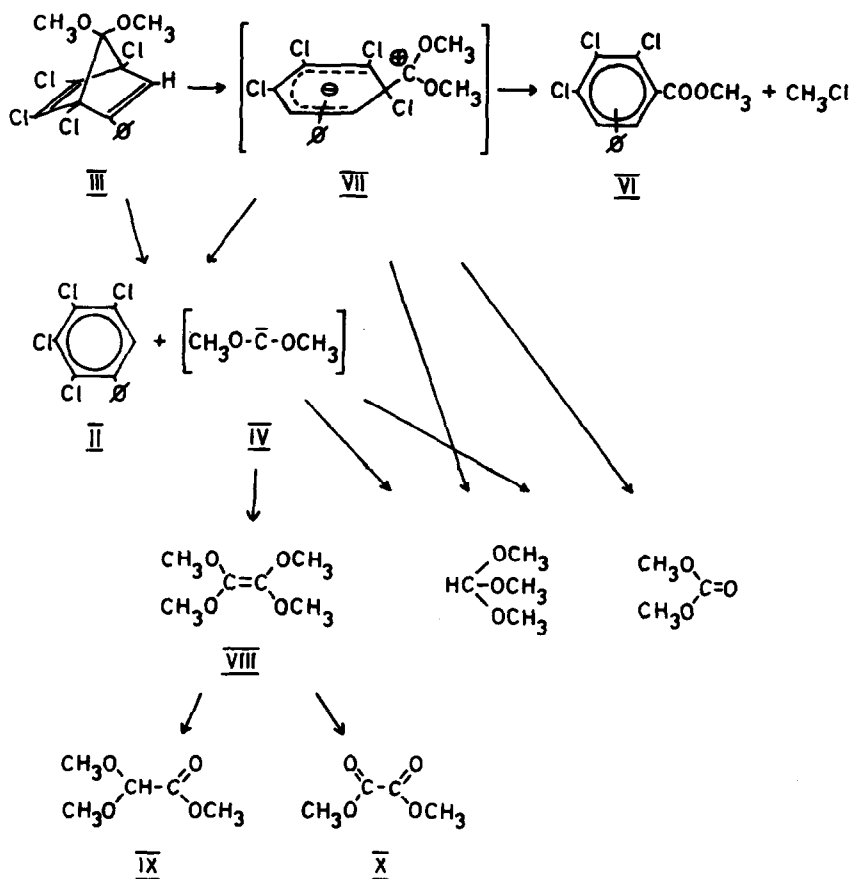
Die Fyrolyse von III bei 3-4 Torr. und $130-140^\circ$ ergab einen Rückstand, der nach Chromatographie an Silicagel 55 % II und 40 % eines Esters VI vom Fp. 102° lieferte (6). Die angegebene Struktur stützt sich auf die spektralen Daten, IR 1750 cm^{-1} , NMR Multipl. 2,62 τ , Singletts 2,40 und 6,08 τ , wie 1:3, die aber die Stellung der Phenyl-Gruppe offen lassen. Das mit

(4) Alle neu hergestellten Verbindungen gaben zufriedenstellende Analysen.

(5) Vgl. K.L.Williamson, J.Amer.chem.Soc. 85, 516 (1963).

(6) Vgl. J.Diekmann, J.org.Chemistry 28, 2880 (1963).

flüssiger Luft kondensierte Pyrolysat enthielt CH_3Cl , $\text{CH}_3\text{OCOOCH}_3$ (4 %), $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ (1,5 %), Dimethoxy-essigsäuremethylester (IX) (48 %) und in einem Fall Oxalsäure-dimethylester (X) (6 %). CH_3Cl wurde durch Umsetzung mit β -Naphthol als Nerolin identifiziert. $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ wurde nur gaschromatographisch nachgewiesen, während die anderen Produkte gaschromatographisch abgetrennt und auf üblichem Wege identifiziert wurden.



Die Pyrolyse von III liefert also möglicherweise direkt II und das Dimethoxy-carben, sowie daneben die Zwischenstufe VII, wobei offen bleibt, ob der Übergang $\text{III} \rightarrow \text{VII}$ heterolytisch, wie im Schema angegeben, oder homolytisch verläuft, da in jedem Fall dieselben Reaktionsprodukte zu erwarten sind. VII ist der Zwischenstufe der nucleophilen bzw. radikalischen aromatischen Substitution verwandt und kann einerseits in II und IV, andererseits in VI und CH_2Cl zerfallen. Somit könnte auch die gesamte Reaktion über VII ablaufen. Ein Angriff von IV auf III oder VII sollte dann zum Tetramethoxy-äthylen (VIII) führen, auf dessen intermediäres Auftreten die Pyrolyseprodukte IX und X hinweisen, die aus VIII unter dem Einfluß von Feuchtigkeit oder Sauerstoff entstehen (7).

Pyrolysierte man deswegen III unter Feuchtigkeits- und Luft-Ausschluß, so erhielt man in rund 50-proz. Ausbeute als flüchtige Komponente eine farblose Flüssigkeit vom Kp. 140° , die laut Gaschromatogramm einheitlich war und nach Analyse, IR (nur geringe Absorption bei 1755 cm^{-1}) und NMR (nur ein Signal bei $6,27 \tau$) nahezu reines Tetramethoxy-äthylen (VIII) ist.

Erhitzte man III in Methanol 12 Stdn. unter Stickstoff im Bombenrohr auf 115° , so ließ sich in der Reaktionslösung gaschromatographisch neben einer leichter flüchtigen Substanz (ca. 10 %) nur $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$ in 27-proz. Ausbeute nachweisen. Tetramethoxy-äthylen und seine Folgeprodukte waren dagegen abwesend.

(7) Über die Reaktionen des Tetramethoxy-äthylens wird in Kürze berichtet werden.

Ortho-Ameisensäure-methylester und Dimethyl-carbonat (8) könnten als Abfangprodukte des Dimethoxy-carbens (IV) angesehen werden, doch ist dieser Schluß nicht stichhaltig, da der Angriff von Methanol bzw. Sauerstoff auf III oder VII ebenfalls zu diesen Produkten führen könnte. Versuche, das Carben in eindeutiger Weise abzufangen, sind im Gange.

Es soll hier erwähnt werden, daß die Pyrolyse größerer Mengen (>20 g) von III mehrfach zu Explosionen führte.

Herrn Professor Dr. Dr.h.c. G. W i t t i g danken wir für die großzügige Förderung dieser Arbeit.

(8) Bei der Luft-Oxydation von VIII ließ sich Dimethyl-carbonat bislang nicht nachweisen (7).