

TETRAMETHOXY-ÄTHYLEN—I

THERMISCHE SPALTUNG VON 7,7-DIMETHOXY-NORBORNADIEN-DERIVATEN¹

R. W. HOFFMANN und H. HÄUSER

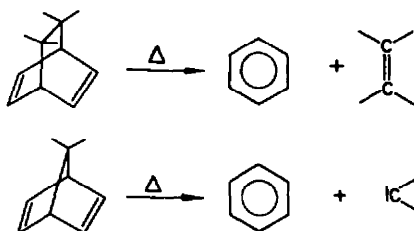
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Received 23 October 1964)

Zusammenfassung—5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien (II) unterliegt bei 130° einer glatten Zersetzung nach zwei Richtungen. Einerseits erhält man 5-Phenyl-2,3,4-trichlorbenzoesäure-methylester (VI) und Methylchlorid, andererseits 2,3,4,5-Tetrachlor-diphenyl (III) und Dimethoxycarben (XI), das sich mit Methanol als ortho-Ameisensäure-methylester, mit Schwefel als Dimethyl-thioncarbonat abfangen lässt. In Abwesenheit weiterer Partner führt XI zur Bildung von Tetramethoxy-äthylen. Die Pyrolyse von II und anderer 7,7-Dimethoxy-norbornadien-Derivate wird diskutiert.

Abstract—5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachloro-7,7-dimethoxynorbornadiene (II) may be smoothly cleaved along two pathways at 130°. Methyl 5-phenyl-2,3,4-trichlorobenzoate (VI) and methylchloride are obtained on the one hand, on the other hand result 2,3,4,5-tetrachlorobiphenyl (III) and dimethoxycarbene (XI). The latter may be trapped with methanol yielding methyl ortho-formate or with sulfur giving methyl thioncarbonate. In the absence of other partners XI gives rise to tetramethoxyethylene. The pyrolysis of II and of other 7,7-dimethoxynorbornadiene-derivatives is discussed.

IN DER Carben-Chemie dominiert gegenwärtig die Fragestellung, welche der "Carben"-Reaktionen auf ein freies Carben zurückzuführen sind und welche von einem mit einem Metallsalz assoziierten Carben hervorgerufen werden,² bzw. durch eine Carbanion-Reaktion vorgetäuscht werden.³ Deswegen besteht ein Interesse daran, Carbene auf anderem Wege freizusetzen, um ihr Verhalten mit auf metallorganischer Basis erzeugten Carbenen zu vergleichen. In Anbetracht der leichten Spaltbarkeit von (2:2:2)-Bicyclo-octadien-Derivaten in Aromaten und Olefine (Alder-Rickert-Reaktion)⁴ erscheint es denkbar, Carbene analog durch Spaltung von (2:2:1)-Bicyclo-heptadien-Derivaten zu gewinnen.



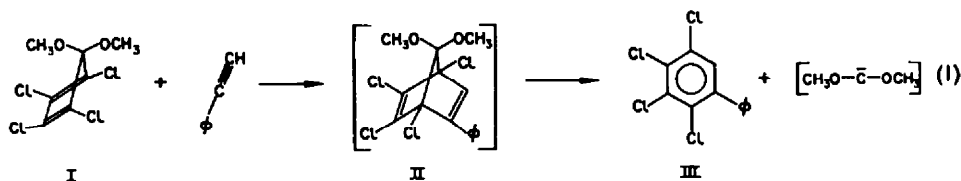
¹ Kurzzmitteil. R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron Letters* 197 (1964); vgl. die unabhängig erhaltenen Ergebnisse von D. M. Lemal, E. P. Gosselink und A. Ault, *Ibid.* 579 (1964).

² W. Kirmse, *Progress in Organic Chemistry* 6, 164 (1964).

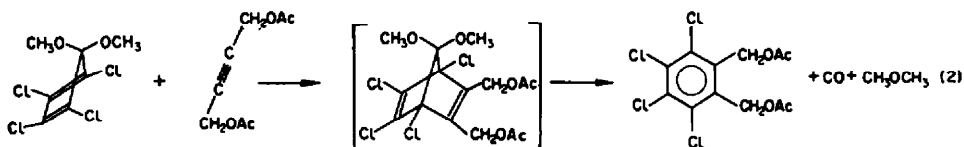
³ H. Hoberg, *Liebigs Ann.* 656, 1 (1962); W. T. Miller, jr. und D. M. Whalen, *J. Amer. Chem. Soc.* 86, 2089 (1964).

⁴ H. Krauch und W. Kunz, *Namenreaktionen der organischen Chemie* S.5, A. Hüthig Verlag, Heidelberg (1961).

Für die prinzipielle Möglichkeit einer derartigen Reaktion spricht die Tatsache, dass 7-Keto-norbornadien-Derivate schon in statu nascendi in Kohlenmonoxyd und einen Aromaten zerfallen.⁵ Ferner beobachtete McBee die Bildung von 2,3,4,5-Tetrachlor-diphenyl (III) bei der Umsetzung von Tetrachlor-5,5-dimethoxy-cyclopentadien (I) mit Phenyl-acetylen bei 80°,⁶ die er über das intermediäre Auftreten von



5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien (II) formulierte. Auch bei der Reaktion von 5-Phenyl-1,2,3,4,7,7-hexachlor-norbornadien mit Natriummethylat wird das erhaltene III vermutlich über II als Zwischenstufe gebildet.⁷ Während bei diesen Reaktionen nichts über den Verbleib der Brücke berichtet wurde, beschreiben Feichtinger und Linden⁸ bei folgender Umsetzung die Abspaltung von Kohlen-



monoxyd und Dimethyläther. An Spaltungen ähnlicher Norbornadien-Derivate sind nur die des 7,7-Difluor-1,2,3,4-tetrachlor-norbornadien-5,6-dicarbonsäureesters⁹ bei 480° und einer Spiro-Verbindung¹⁰ im Sinne von Gl. (1) beschrieben, während in neuerer Zeit entsprechende Pyrolysen von 7-Phospha- und 7-Sila-norbornadien-Derivaten bekannt wurden.¹⁰ Bei relativ niedriger Temperatur scheint also vor allem II einer Spaltung nach Gl. (1) zugänglich zu sein, weswegen wir es zunächst als Substrat zur Erzeugung von Dime-thoxycarben wählten.

Da II unter den Bedingungen einer Diels-Alder-Synthese leicht weiter zerfällt, versuchten wir es aus einer Norbornen-Verbindung durch schonendes Einführen der zweiten Doppelbindung in Substanz zu erhalten. Die Umsetzung von I mit α -Bromstyrol lieferte 14% 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-5-brom-7,7-dimethoxy-norbornen-2 (IV),¹¹ in dem Wasserstoff und Brom auf jeden Fall in der für eine β -Eliminierung günstigen *cis*-Stellung¹² stehen. Mit methanol. Kalilauge liess sich somit auch glatt bei 60° Bromwasserstoff in 82% Ausbeute zu II abspalten. Günstiger verlief

⁵ C. F. H. Allen, *Chem. Rev.* **37**, 209 (1945), **62**, 653 (1962).

⁶ E. T. McBee, W. R. Diveley und J. E. Burch, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 385 (1955).

⁷ E. T. McBee, J. D. Idol, jr. und C. W. Roberts, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 6674 (1955).

⁸ H. Feichtinger und H. W. Linden, *Dtsch. Bundes-Pat.* **1 105 862**; *Chem. Abstr.* **56**, 12803h (1962).

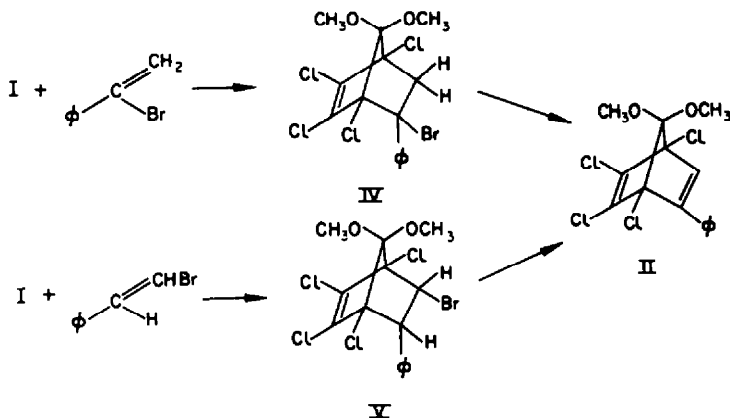
⁹ E. T. McBee, D. K. Smith und H. E. Ungnade, *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 387 (1955).

¹⁰ R. Criegee, F. Förg, H. A. Brune und D. Schönleber, *Chem. Ber.* **97**, 3416 (1964).

¹¹ E. H. Brave, W. Hübel und I. Caplier, *J. Amer. Chem. Soc.* **83**, 4406 (1961); H. Gilman, S. G. Cottis und W. H. Atwell, *Ibid.* **86**, 1596 (1964).

¹² *Exo*- oder *endo*-Stellung der Phenylgruppe unbestimmt.

¹³ C. H. DePuy, R. D. Thurn und G. F. Morris, *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 1314 (1962); vgl. H. Kwart, T. Takeshita und J. L. Nyce, *Ibid.* **86**, 2606 (1964).

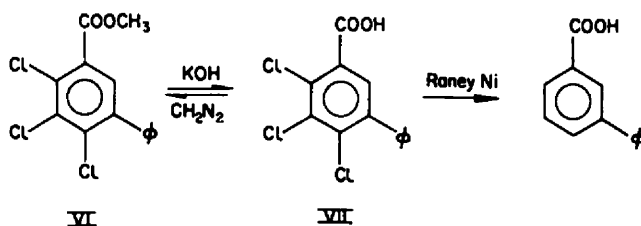


die Diels-Alder-Addition von β -Bromstyrol an I, die in 60% Ausbeute zu V führte. Eine Bromwasserstoff-Abspaltung liess sich aber erst mit Kalium-*t*-butanolat in *t*-Butanol erreichen, wobei II (80%) analysenrein anfiel. Weist schon die erschwerte β -Eliminierung auf die *cis*-Stellung der 5,6-Wasserstoff-Atome in V hin,¹¹ so wird dies durch deren Koppelungskonstante im NMR-Spektrum von 9 sec^{-1} bekräftigt.¹²

Nachdem II sich in Substanz erst oberhalb 120° zu zersetzen beginnt, versuchten wir es durch 14-tägiges Erhitzen von I mit Phenylacetylen auf $65\text{--}70^\circ$ direkt zu gewinnen. Dies gelang auch in 50% Ausbeute, doch war die Reinigung der thermolabilen Verbindung durch Umkristallisieren so verlustreich, dass wir zur präparativen Gewinnung von II den Weg über V vorzogen.

Aromatische Produkte der Pyrolyse von II

Die Pyrolyse von II in der Schmelze bei 3–4 Torr und $130\text{--}140^\circ$ ergab unter leichter Gelbfärbung einen Rückstand, der nach Chromatographie an Silicagel 55% 2,3,4,5-Tetrachlor-diphenyl (III) und 40% eines Esters $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$ (VI) (IR, 1750 cm^{-1} ; NMR, Multipl. $2\cdot67\tau$, Singletts $2\cdot40$ und $6\cdot08\tau$, wie 5:1:3) lieferte. Durch Verseifen mit methanol. Kalilauge liess sich die zugrundeliegende Säure VII gewinnen, deren Veresterung mit Diazomethan den Ausgangsester VI zurückergab. Bei 1,2-Stellung von Phenyl- und Carboxyl-Gruppe in VII sollte sich leicht ein Ringschluss zu einem Fluorenon-Derivat bewerkstelligen lassen, jedoch erhielt man VII nach

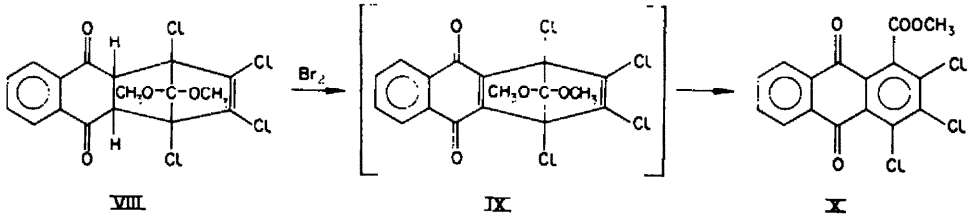


Erhitzen in Schwefelsäure auf 80° oder in Polyphosphorsäure auf 180° stets unverändert zurück; Neutralprodukte waren nicht nachweisbar. Somit kommt für VII nur

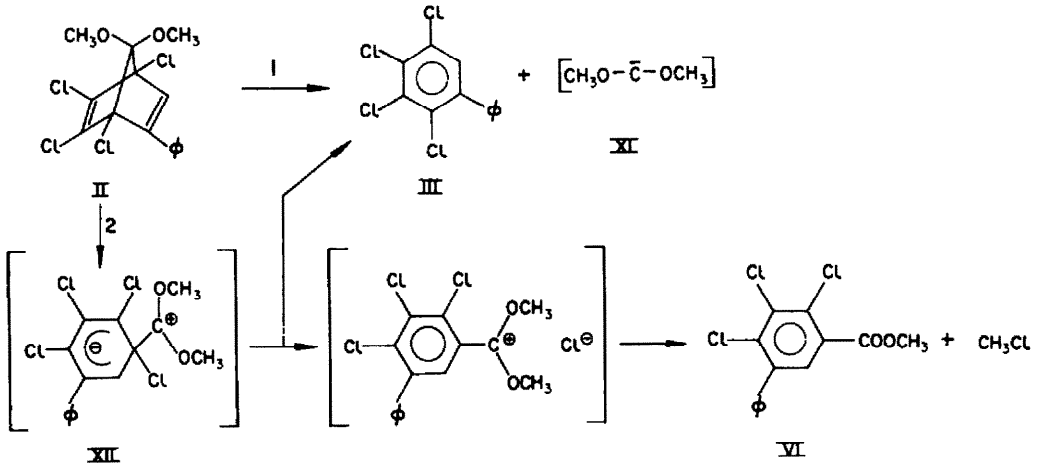
¹² M. Karplus, *J. Chem. Phys.* **30**, 11 (1959); K. L. Williamson, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 516 (1963).

eine 1,3-Stellung der Phenyl- und Carboxyl-Gruppe in Frage, was sich durch Enthalo-
genierung von VII mit Raney-Nickel¹⁴ zur 3-Phenyl-benzoessäure vollends beweisen
liess.

Ein thermolytisches Aufklappen der Brücke tritt im Norbornadien-System in
untergeordnetem Maße schon beim Grundkörper selbst auf,¹⁵ kann aber bei 7,7-
Dimethoxy-norbornadien-Derivaten zur Hauptreaktion werden.¹⁶ Auch die von P.
Kniel¹⁷ beschriebene Reaktion VIII \rightarrow X lässt sich zwanglos mit der Bildung von
IX als Zwischenstufe formulieren.



Bezüglich der Entstehungsweise von III und VI war zunächst zu klären, ob eine
Radikalreaktion im Spiel ist, oder nicht. Die Pyrolyse von II in Styrol führte zur
Bildung von Polystyrol,¹⁸ deren Ausmass zwischen der entsprechenden thermischen
Polymerisation und der durch eine II äquivalente Menge Benzoylperoxyd ausgelösten
lag. Zersetzte man dagegen II bei 140° in Cumol,¹⁸ so liess sich kein Bicumyl unter
den Produkten nachweisen. Wahrscheinlich wird also die Styrol-Polymerisation durch
eine radikalische Nebenreaktion gestartet, während die Hauptreaktion heterolytisch
verläuft. Dabei kann II sich einmal direkt zu III und Dimethoxycarben (XI) zersetzen
(Weg 1), andererseits durch Lösen einer Bindung die Zwischenstufe XII liefern
(Weg 2). XII ist der Zwischenstufe der nucleophilen aromatischen Substitution



¹⁴ N. P. Buu-Hoi, N. Dat Xuong und N. van Bac, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2442 (1963).

¹⁵ K. N. Klump und J. P. Chesick, *J. Amer. Chem. Soc.* 85, 130 (1963); und W. C. Herndon und L. L. Lowry, *Ibid.* 86, 1922 (1964).

¹⁶ H. Feichtinger und H. W. Linden, *Dtsch. Bundes-Pat.* 1 087 590 *Chem. Abstr.* 55, 16489a (1961); K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* 457 (1962); J. Diekmann, *J. Org. Chem.* 28, 2880 (1963).

¹⁷ P. Kniel, *Helv. Chim. Acta* 46, 492 (1963).

¹⁸ Experimentell bearbeitet von J. Schneider.

verwandt und vermag unter Abspaltung von Dimethoxycarben (XI) ebenfalls III zu ergeben, während die Chlorid-Abspaltung ein Carbonium-Oxonium-Ion liefert, das leicht in VI und Methylchlorid übergeht. In der Tat liess sich bei einer Pyrolyse von II in Tetrachlorkohlenstoff Methylchlorid nachweisen und nach Umsatz mit β -Naphtholat als Nerolin identifizieren. Weg 1 verlangt die gleichzeitige Sprengung zweier Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen und ist somit energetisch sicher erheblich gegenüber Weg 2 benachteiligt, bei dem schon durch die Spaltung einer Bindung die beträchtliche Resonanzenergie der Stufe XII gewonnen wird. Deswegen läuft vermutlich die gesamte Reaktion über XII ab.

Wenn die Folgereaktionen von XII das Produktverhältnis von III:VI bestimmen, dann sollte die Bildung von VI, die die Trennung eines Chlor- und Carbonium-Oxonium-Ions beinhaltet, in polarem Medium begünstigt sein, verglichen mit der Entstehung von III, mit der keine Ladungstrennung verbunden ist. Wie die Tab. 1 zeigt wird dieser Trend vom Experiment bestätigt. Doch ist der Lösungsmiteleinfluss auf das Produktverhältnis gering, woraus man schliessen muss, dass XII sehr schnell in exothermer Reaktion¹⁹ abreagiert, sofern keine Radikalreaktion vorliegt. Damit in Übereinstimmung steht der Befund, dass Methanol oder Pyridin nicht mit XII in Reaktion treten, wobei sich das Produktverhältnis um einen weit größeren Betrag hätte ändern sollen.

TABELLE 1. LÖSUNGSMITTELABHÄNGKEIT DER PRODUKTVERTEILUNG
BEI DER PYROLYSE VON II

Lösungsmittel	Ausbeute % d. Th.	
	an III	an VI
CCl ₄	63	37
Ohne Lösungsmittel	56	40
Dibutyl-phthalat ²⁰	~50	~50
Methanol	39	60
Pyridin	28	68

Flüchtige Produkte der Pyrolyse von II

Der mit flüssiger Luft kondensierte flüchtige Anteil des Pyrolysats wurde gaschromatographisch untersucht. In Tab. 2 ist die Zusammensetzung zweier auf verschiedene Weise gewonnener Pyrolysate dargestellt. XV, XVII und XVIII wurden gaschromatographisch abgetrennt und auf konventionelle Weise identifiziert. Das Auftreten der weiteren Substanzen wurde nur durch Vergleich ihrer Retentionszeiten mit der authent. Verbindungen wahrscheinlich gemacht.

Methylacetat (XIV) kann als Umlagerungsprodukt, Dimethylcarbonat (XV) als Oxydationsprodukt²¹ des Dimethoxycarbens (XI) aufgefasst werden. Die Reaktion von XI mit Wasser sollte Methylformiat (XIII), die Addition von Methanol schliesslich ortho-Ameisensäure-methylester (XVI) ergeben. Dabei ist jeweils der Angriff der genannten Agentien auf XI die wahrscheinlichere Bildungsart der Produkte, nachdem die Zwischenstufe XII selbst von polaren Lösungsmitteln nicht wesentlich

¹⁹ G. S. Hammond, *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 334 (1955).

²⁰ D. M. Lemal, E. P. Gosselink und A. Ault, *Tetrahedron Letters* 579 (1964).

²¹ W. Kirmse, L. Horner und H. Hoffmann, *Liebigs Ann.* 614, 19 (1958); P. D. Bartlett und T. G. Traylor, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 3408 (1962).

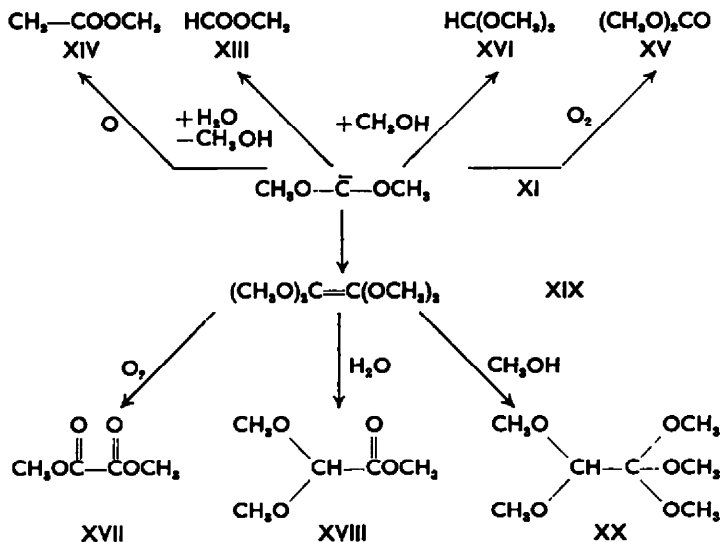


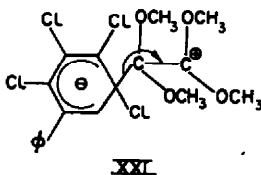
TABELLE 2. FLÜCHTIGE PRODUKTE DER PYROLYSE VON II

Produkt	Ausbeute % d. Th. ($\pm 5\%$)	
	a	b
XIII HCOOCH_3	10	—
XIV $\text{CH}_3-\text{COOCH}_3$	—	Spur
XV $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO}$	Spur	Spur
XVI $\text{HC}(\text{OCH}_3)_3$	20	Spur
XVII $\text{CH}_3\text{OCO}-\text{COOCH}_3$	17	10
XVIII $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CH}-\text{COOCH}_3$	11	8
XIX $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}=\text{C}(\text{OCH}_3)_2$	—	30
XX $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}-\text{C}(\text{OCH}_3)_2$	—	10

^a 14-stdg. Pyrolyse im Bombenrohr bei 120°.

^b $\frac{1}{2}$ -stdg. Pyrolyse bei 140° i. Vak.

angegriffen wird. Ein formales Dimeres des Dimethoxycarbens ist das Tetramethoxyäthylen (XIX). So attraktiv auch dessen Bildung durch Angriff von XI auf XII unter Bildung von XXI und nachfolgende Spaltung zu III und XIX erscheint, so ist doch die Dimerisierung²² zweier Dimethoxycarbene unter den gegebenen Umständen die



²² Vgl. die Bildung dimerer Produkte bei: H. W. Wanzlick und E. Schikora, *Angew. Chem.* 72, 494 (1960); H. W. Wanzlick und H. J. Kleiner, *Ibid.* 73, 493 (1961); H. W. Wanzlick, F. Esser und H. J. Kleiner, *Chem. Ber.* 96, 1208 (1963); H. W. Wanzlick und H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* 75, 1204 (1963); D. M. Lemal und E. H. Bannitt, *Tetrahedron Letters* 245 (1964); A. Piskala, *Ibid.* 2587 (1964).

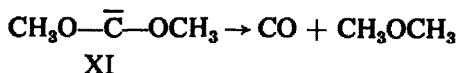
zwangloseste Erklärung für das Auftreten von XIX. Denn wenn schon XII vom Lösungsmittel nicht angegriffen wird, dürfte der Angriff des nur in verdünnter Lösung vorliegenden XI äusserst geringe Chancen besitzen. Die weiteren Produkte sind nun eindeutig auf das Tetramethoxy-äthylen zurückzuführen. So entsteht Dimethyloxalat (XVII) durch Oxydation mit Sauerstoff,²³ während die Hydrolyse und Methanolyse Dimethoxy-essigsäure-methylester (XVIII) und Pentamethoxy-äthan (XX) ergeben.

Alle nachgewiesenen Substanzen sprechen für das intermediäre Auftreten des schon seit 30 Jahren als "Kohlenoxydacetal" gesuchten²⁴ *Dimethoxycarbens*. Bis auf dessen Dimerisierung zu Tetramethoxy-äthylen gehen die gezeigten Folgeprodukte auf Reaktionen mit Sauerstoff oder Feuchtigkeit zurück. Pyrolysierte man folglich II unter Sauerstoff- und Feuchtigkeits-Ausschluss, so erhielt man als einzige flüchtige Komponente *Tetramethoxy-äthylen* (XIX). Verglichen mit der korrespondierenden Ausbeute an III (56%) verläuft die Tetramethoxy-äthylen-Bildung mit 50–55% nahezu quantitativ. Als doppeltes Ketenacetal ist XIX besonders hydrolyseempfindlich und als elektronenreiches Olefin in hohem Maße autoxydabel. XIX geht somit in der Tat die oben angedeuteten Reaktionen glatt ein, worüber an anderer Stelle berichtet werden soll.

Die Bildung von *ortho-Ameisensäure-methylester* (XVI) war auf eine Reaktion von XI mit Methanol zurückgeführt worden. Folglich sollte dieser Vorgang bei einem Überschuss an Methanol dominieren. Wie erwartet lieferte die Pyrolyse von II in Methanol bei 120° 27% XVI neben 10% einer noch unbekanntenen flüchtigen Verbindung. Auch hier ist die Ausbeute bezogen auf 39% entstandenes III recht hoch.

Das erhaltene Dimethylcarbonat (XV) soll durch eine Oxydation von XI entstehen. Deswegen müßte diese Reaktion in einem oxydierenden Medium in den Vordergrund treten. Pyrolysierte man II in geschmolzenem Schwefel, so erhielt man als einzige flüchtige Komponente *Dimethyl-thioncarbonat* in 53% Ausbeute. Ein Vergleich mit der Ausbeute an III war allerdings nicht möglich, da sich letzteres nicht quantitativ aus dem Schwefel herausarbeiten liess. Auch hier ist anzunehmen, dass sowohl XV, wie Dimethyl-thioncarbonat durch elektrophilen Angriff von Sauerstoff, bzw. Schwefel²⁵ auf das nucleophile²⁶ Dimethoxycarben und nicht auf das Carbonium-Oxonium-Ion XII entstehen. Da bei keiner der letztgenannten Reaktionen Tetramethoxy-äthylen bzw. dessen Folgeprodukte nachzuweisen waren, folgt, dass mit dem Dimethoxycarben die Vorstufe der Tetramethoxy-äthylen-Bildung abgefangen wurde.

Statt der Bildung von Tetramethoxy-äthylen scheint dem Dimethoxycarben bei nur unwesentlich höherer Temperatur (140–150°) eine andere Reaktion offenzustehen: So beobachteten Feichtinger und Linden⁸ schon beim Kochen von I mit 2-Butin-1,4-diacetat in Xylol (Gl. (2)) die Entstehung von Kohlenmonoxyd und Dimethyläther.



²³ Vgl. die analoge Oxydation von Tetrakis-(dimethylamino)-äthylen, N. Wiberg und J. W. Buchler, *Z. Naturforschg.* **19b**, 5 (1964).

²⁴ H. Scheibler und H. J. Schmidt, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **69B**, 12 (1936) und frühere Arbeiten; F. Adickes, *Ibid.* **60**, 272 (1927).

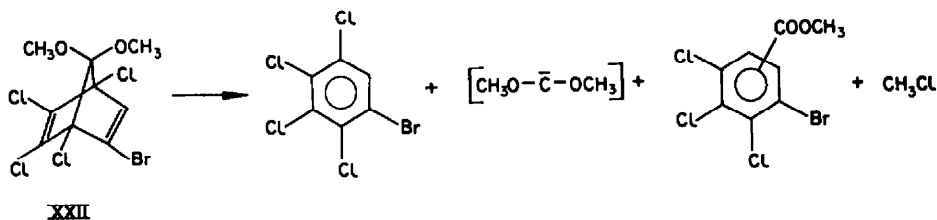
²⁵ W. A. Pryor, *Mechanisms of Sulfur Reactions*, McGraw-Hill, New York (1962); H. W. Wanzlick und H. J. Kleiner, *Angew. Chem.* **75**, 1204 (1963).

²⁶ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962).

XI zerfällt also bei dieser Temperatur entweder homolytisch²⁷ oder heterolytisch,²⁸ worauf wir die bei der Pyrolyse von mehr als 30 g II in Substanz wiederholt beobachteten Explosionen zurückführen. Denn es bedurfte der momentanen Entwicklung grosser Gasmengen, um die Apparatur trotz des Vakuums zu sprengen. Offensichtlich lässt sich bei größeren Substanzmengen die Reaktionswärme der exothermen Spaltung von II nicht hinreichend abführen, so dass durch Überhitzung die wahrscheinlich ebenfalls exotherme Zersetzung von XI initiiert wird. XIX kann dagegen unbeschadet auf höhere Temperatur erwärmt werden.

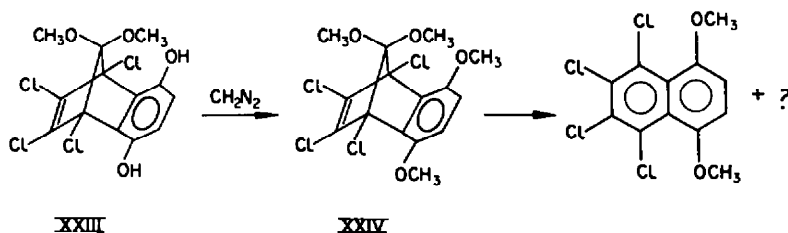
Pyrolyse weiterer 7,7-Dimethoxy-norbornadien-Derivate

Aus 1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dibrom-7,7-dimethoxy-norbornen-2²⁹ liess sich wie vorher mit Kalium-t-butanolat in t-Butanol Bromwasserstoff abspalten, wobei 42% des zersetzlichen 1,2,3,4-Tetrachlor-5-brom-7,7-dimethoxy-norbornadiens (XXII) resultierten. Die zu II analoge Vakuum-Pyrolyse unter Stickstoff ergab als flüchtige Komponente reines Tetramethoxy-äthylen. Die chromatographische Trennung des Rückstandes führte zu 27% 1,2,3,4-Tetrachlor-5-brom-benzol und zu 72% eines Esters $C_8H_4BrCl_3O_2$. Aus Analogie zu VI dürfte es sich dabei wahrscheinlich um den



2,3,4-Trichlor-5-brom-benzoesäure-methylester handeln. Die Ausbeute an Tetramethoxy-äthylen kann also bei dieser Reaktion nicht höher als 27% liegen.

Als weiteres 7,7-Dimethoxy-norbornadien-Derivat ist das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-*endo*-dimethoxymethylen-5,8-dihydroxy-1,4-dihydro-naphthalin (XXIII)³⁰ bekannt. Erst beim Erhitzen von XXIII auf 230° trat langsame Verkohlung ein, nach 2-stdg. Pyrolyse liessen sich aber noch 85% XXIII wiedergewinnen, während sonst keine flüchtigen Produkte erhalten wurden. Durch Veräthern mit Diazomethan liess sich



²⁷ Vgl. den analogen Zerfall des Diäthoxycarbens; R. J. Crawford und R. Raap, *Proc. Chem. Soc.* 370 (1963).

²⁸ Privatmitteilung H. Feichtinger; vgl. auch die Desoxydierung von Alkoholen mit Dibromcarben: P. S. Skell und I. Starer, *J. Amer. Chem. Soc.* 81, 4117 (1959).

²⁹ K. Mackenzie, *J. Chem. Soc.* 457 (1962).

³⁰ H. Rakoff und B. H. Miles, *J. Org. Chem.* 26, 2581 (1961).

aus XXIII das 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-*endo*-dimethoxymethylen-5,8-dimethoxy-1,4-dihydro-naphthalin (XXIV) in 67% Ausbeute gewinnen. Auch XXIV musste erst auf 250° erhitzt werden, um eine langsame Zersetzung einzuleiten. Dabei isolierte man neben unzersetztem XXIV 41% einer Substanz, die laut Analyse und Spektren 1,2,3,4-Tetrachlor-5,8-dimethoxy-naphthalin ist. Hier war also die gewünschte Zersetzung eingetreten, doch zeigte sich nur der charakteristische Geruch von Tetramethoxy-äthylen, flüchtige Produkte wurden aber nicht kondensiert. Wahrscheinlich zersetzte sich entstandenes Dimethoxycarben bei der Temperatur von 250° fast völlig zu Kohlenmonoxyd und Dimethyläther.

Das bisher bekannte Material lässt keinen Schluss zu, in welcher Richtung Substituenten am Norbornadien-System die Konkurrenz zwischen Spaltung zu Dimethoxycarben und Ringöffnung zum Ester beeinflussen. Doch lässt sich folgern, dass die Pyrolyse von 7,7-Dimethoxy-norbornadien-Derivaten, die zu *Benzol*-Abkömmlingen führt, noch bei genügend niedriger Temperatur abläuft, um gegebenenfalls Tetramethoxy-äthylen als Folgeprodukt des Dimethoxycarbens zu erhalten. Entsteht bei der Pyrolyse ein Naphthalin-Derivat, so ist die notwendige Pyrolysetemperatur wohl mit aufgrund des geringeren Gewinnes an Resonanzenergie so hoch, dass der Zerfall des Dimethoxycarbens in Kohlenmonoxyd und Dimethyläther dominiert.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE³¹

(1) Darstellung von 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien (II)

(a) über 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-5-brom-7,7-dimethoxy-norbornen-2 (IV). Eine Mischung von I (45 g; 0.16 Mol) und α -Bromstyrol (30 g; 0.16 Mol) wurde 8 Stdn. auf 100° erwärmt. Danach destillierte man bei 0.01 Torr 60 g nicht umgesetztes Ausgangsmaterial ab und versetzte den schwarzen Rückstand mit 30 ml Petroläther (60–70°) worauf 11 g gelbe Substanz kristallisierte. Aus 150 ml Petroläther: 9.5 g (14%) IV, als farblose Prismen vom Schmp. 115°. (C₁₈H₁₃BrCl₄O₂ (447.02) Ber: C, 40.30; H, 2.93; Gef: C, 40.53; H, 3.16%; 10.597 mg Subst. lieferte 17.791 mg AgX, Ber: 18.040 mg).

Verbindung IV (2.2 g; 4.9 mMol) in Äthanol (30 ml) wurde bei 60° zu KOH (13 g) in Äthanol (40 ml) getropft, worauf sich rasch KBr abschied. Nach 5 Stdn. bei 60° wurde der Ansatz zwischen 50 ml Benzol und Wasser verteilt, die wässr. Phase noch zweimal mit je 30 ml Benzol ausgeschüttelt und die vereinigten Benzollösungen mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach dem Abziehen des Benzols kristallisierten aus MeOH, II (1.43 g; 82%) vom Schmp. 72°. Bei allen weiteren Darstellungen fiel jedoch II mit dem Schmp. 93–94° an. Die IR-Spektren der beiden Produkte unterschieden sich nur geringfügig; durch Animpfen wurde die 72°-Form in die höherschmelzende Modifikation übergeführt, was die Allotropie beweist.³² NMR: Singletts bei 2.67, 3.58, 6.44 und 6.50 τ , wie 5:1:3:3. (C₁₃H₁₂Cl₄O₂ (366.09) Ber: C, 49.22; H, 3.36; Cl, 38.74; Gef: C, 49.06; H, 3.38; Cl, 38.50%).

(b) über 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-6-brom-7,7-dimethoxy-norbornen-2 (V). Verbindung I (600 g; 2.24 Mol) wurden mit β -Bromstyrol (600 g; 3.30 Mol) 40 Stdn. auf 130–135° erhitzt, worauf das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial bei 0.1 Torr abdestilliert und erneut wie oben umgesetzt wurde. Der Destillationsrückstand wurde jeweils in 1 l heisses Äthanol eingerührt, worauf beim Abkühlen das Rohaddukt auskristallisierte (640 g). Aus 1.8 l Äthanol: 600 g (60%) farbloses V vom Schmp. 122°. NMR: Multiplett bei 2.8 τ , Doubletts bei 5.05 und 6.00 τ , J = 9 c/s, zwei Singletts bei 6.33 und 6.42 τ , wie 5:1:1:3:3. (C₁₅H₁₂BrCl₄O₂ (447.02) Ber: C, 40.30; H, 2.93; Gef: C, 40.35; H, 2.92%. 7.222 mg Subst. lieferte 12.303 mg AgX, Ber: 12.300 mg).

Verbindung V (475 g; 1.07 Mol) in Benzol (600 ml) wurde während einer Stde. zu 2.3 l 1.6 N Kalium-*t*-butanolat in *t*-Butanol bei 50° getropft. Nach 16 Stdn. bei dieser Temp. wurde mit 1 l Wasser das ausgeschiedene KBr gelöst und die wässr. Phase noch zweimal mit je 200 ml Benzol gewaschen. Die org. Phase wurde i. Vak. von Lösungsmittel befreit, in 1 l Benzol aufgenommen

³¹ Alle Schmelzpunktsangaben sind korrigiert.

³² Prof. L. A. Carpino, Amherst, Mass. informierte uns freundlicherweise vom Auftreten einer weiteren Modifikation vom Schmp. 79–80.5°.

und dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Na_2SO_4 wurde i. Vak. bis zur beginnenden Kristallisation eingengt und dann mit 1 l Methanol versetzt, worauf II (320 g; 82%) analysenrein anfielen.

(c) *Direkte Umsetzung mit Phenylacetylen.* Verbindung I (13.6 g; 51.5 mMol) und Phenylacetylen (45 g; 440 mMol) wurden 10 Tage auf 60–70° erwärmt, wobei der Fortgang der Reaktion dünnstichtchromatographisch verfolgt wurde. Nach Abdestillieren der Reaktanden i. Vak. bei 60° wurde in einem aliquoten Teil des Rückstandes die Ausbeute an II durch Chromatographie an Silicagel zu 50% bestimmt. Der Rest des Rückstandes lieferte erst nach zweimaligem Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) 16% reines II.

(2) *Pyrolyse von 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien (II), flüchtige Produkte*

(a) *Pyrolyse im Bombenrohr.* Verbindung II (14.0 g; 38.4 mMol) wurden in einem Bombenrohr (10 × 2) cm 14 Stdn. auf 120° erhitzt, worauf der flüchtige Anteil bei 110°/0.5 Torr unter Stickstoff in eine auf –180° gekühlte Vorlage destilliert wurde: 1.1 g, deren Zusammensetzung gaschromatographisch (Perkin-Elmer F6, 2 m Siliconfett auf Celite 545, 115°, nach 6 Min, auf 190° mit 10°/Min, 32 ml N_2 /Min, 1.15 atü.) bestimmt wurde: s. Tab. 2.

(b) *Pyrolyse i. Vak.* Verbindung II (10.0 g; 26.6 mMol) wurden bei 4–5 Torr und 130–140° Badtemp. 30 Min. pyrolysiert, wobei die flüchtigen Anteile in einer mit fl. Stickstoff gekühlten Falle aufgefangen wurden. Die Zusammensetzung des Kondensats wurde gaschromatographisch (s. unter a)) bestimmt: s. Tab. 2. Folgende Produkte wurden gaschromatographisch (Aerograph A 700, 6 m Siliconfett SE 30, 98°, He, 200 ml/Min.) abgetrennt: Dimethylcarbonat (XV), Retentionszeit 3.5 Min. Identifiziert durch Kontrollanalyse und Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit einem authent. Präparat.³³ Dimethyloxalat (XVII), Retentionszeit 12 Min. vom Schmp. und Mischschmp. 54° mit einem authent. Präparat,³⁴ bzw. identische IR-Spektren. Dimethoxyessigsäure-methylester (XVIII), Retentionszeit 24 Min. Identifiziert durch Kontrollanalyse und Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit authent. Substanz.³⁵

(c) *Darstellung von Tetramethoxy-äthylen (XIX).* Ein 100 ml Dreihalskolben war über ein Kniestück mit zwei Kühlfallen verbunden, wobei der innere Durchmesser der Apparatur überall mindestens 2 cm betrug. An die letzte Kühlfalle war eine 10 ml Bürette mit Hahn und Spinne angeschmolzen, um XIX unter Stickstoff dosieren zu können. Die Apparatur wurde dreimal i. Vak. ausgeheizt und jeweils mit trockenem Stickstoff gespült. Dann wurde unter Stickstoff II (25 g), das i. Vak. bei 40° über P_2O_5 getrocknet war, eingefüllt. Man kühlte die erste Falle mit fl. Stickstoff, evakuierte auf 3 Torr und brachte den Kolben in ein Ölbad von 130°. Nach dem Schmelzen der Substanz setzte eine heftige Reaktion ein, die nach 15 Min. abgeklungen war. Nach Entfernen des Heiz- und Kühlbades, wurde die Apparatur mit Stickstoff gefüllt, die Schmelze herauspipettiert und erneut 25 g II eingefüllt (*Pyrolysen von mehr als 25 g in einer Charge führten mehrfach zu Explosionen!*). Nach Beendigung der zweiten Pyrolyse wurde durch Umsetzen der Kühlfalle das Tetramethoxy-äthylen bei 4 Torr von mitgerissenen Aromaten aus der ersten in die zweite Kühlfalle destilliert (Bei Ansätzen von unter 10 g II erhielt man direkt reines XIX): 5–6 g Tetramethoxy-äthylen (XIX; 50–60%). Über die Bürette und Spinne kann XIX dann leicht zur Weiterverwendung unter N_2 dosiert werden ($D \approx 1.0$). Sdp. 140°; Schmp. 2–4°; NMR: Singlett bei 6.52 τ in CCl_4 . ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$ (148.16) Ber: C, 48.64; H, 8.16; Gef: C, 48.80; H, 7.77%).

(d) *Nachweis von Methylchlorid.* Verbindung II (20.04 g; 55 mMol) wurden in 70 g CCl_4 im Bombenrohr 16 Stdn. auf 120–125° erhitzt. Das Lösungsmittel wurde bei Normaldruck abdestilliert, worauf 7 ml der ersten Fraktion mit β -Naphthol (400 mg) und 2 ml 10-proz. Natronlauge³⁶ 2 Stdn. im verschlossenen Gefäß auf 100° erhitzt wurden. Nach Trennen der Phasen wurde die org. Schicht i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig Äthanol aufgenommen und mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Das kristallisierende Roh-Nerolin wurde noch zweimal aus Methanol umkristallisiert: 50 mg *Nerolin* vom Schmp. und Mischschmp. 70°.

(3) *Aromatische Produkte der Pyrolyse von 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien (II)*

(a) *Chromatographie des Rückstandes.* Verbindung II (1.60 g; 4.38 mMol) wurden wie unter 2c beschrieben pyrolysiert. Der schwach gelbe Rückstand (1.30 g) wurde in 20 ml CCl_4 aufgenommen

³³ L. Schreiner, *J. Prakt. Chem.* (2) 22, 357 (1880).

³⁴ M. Rising und J. Stieglitz, *J. Amer. Chem. Soc.* 40, 726 (1918).

³⁵ B. Heflerich und A. Russe, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56, 762 (1923).

und mit CCl_4 -Äther-Gemischen (von 5:1 bis 1:1) an 130 g Silicagel chromatographiert: 718 mg (55%) III^a und 552 mg (40%) VI vom Schmp. 102° nach einmaligem Umkristallisieren aus Methanol. NMR: Multipl. bei 2.62 τ , Singletts bei 2.40 und 6.08 τ , wie 5:1:3; IR: 1750 cm^{-1} . ($\text{C}_{14}\text{H}_9\text{Cl}_3\text{O}_2$ (315.59) Ber: C, 53.29; H, 2.87; Cl, 33.70; Gef: C, 52.96; H, 3.00; Cl, 33.49%).

(b) *Verseifung des 5-Phenyl-2,3,4-trichlor-benzoessäure-methylesters* (VI). Der Rückstand einer Pyrolyse von II (20.0 g) s. 2c, wurde mit KOH (2 g) in 75 ml Äthanol 2 Stdn. am Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen saugte man das ausgeschiedene III ab, das erneut mit Äthanol. Kalilauge ausgekocht wurde. Die vereinigten Mutterlaugen wurden angesäuert und die ausgefällte Säure aus Methanol umkristallisiert: 3.2 g (20%) VII vom Schmp. 216°. ($\text{C}_{13}\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}_2$ (301.57) Ber: C, 51.78; H, 2.34; Cl, 35.27; Gef: C, 51.66; H, 2.54; Cl, 35.21%).

(c) *Veresterung der 5-Phenyl-2,3,4-trichlor-benzoessäure* (VII). Verbindung VII (200 mg; 0.67 mMol) wurden in Äther mit überschüssiger Diazomethan-Lösung versetzt. Der Überschuss wurde nach 3 Stdn. mit Eisessig zersetzt, das Lösungsmittel i. Vak. abgezogen und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert: 152 mg (72%) VI vom Schmp. und Mischschmp. 102°.

(d) *Enthalogenierung der 5-Phenyl-2,3,4-trichlor-benzoessäure* (VII). Zu einer Lösung von VII (2.00 g; 10.1 mMol) und NaOH (8 g) in 60 ml Wasser gab man bei einer Badtemp. von 140° unter kräftigem Rühren portionsweise Raney-Ni (20 g). Nach 60 Stdn. kühlte man ab, saugte den Metallniederschlag ab und wusch ihn mit reichlich Wasser aus. Die eingeeengte wässr. Lösung wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, worauf die ausgeschiedene Säure in Äther aufgenommen wurde und nach dem Trocknen und Einengen in farblosen Blättchen kristallisierte: 720 mg (54%) vom Schmp. 164–165°. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat³⁶ war nicht erniedrigt.

(4) *Pyrolyse von 5-Phenyl-1,2,3,4-tetrachlor-7,7-dimethoxy-norbornadien* (II) in Lösungsmitteln

(a) *In Styrol*. Von drei Proben à 910 mg frisch destillierten Styrols wurde die erste mit 142 mg (0.58 mMol) Benzoyl-peroxyd und die zweite mit 214 mg (0.58 mMol) II versetzt. Alle Proben wurden gleichzeitig eine halbe Stde. auf 140° erhitzt. Dann löste man in jeweils 10 ml Benzol, spülte mit 10 ml Benzol nach und rührte in 200 ml Methanol ein. Zunächst liess man unter gelegentlichem Umschütteln 1 Stde. stehen, dann saugte man das ausgeschiedene Polystyrol ab und trocknete es bei 100° i. Vak. Die Ausbeuten an Polystyrol betragen 49, 41 und 25%.

(b) *in Cumol*. Verbindung II (6.23 g; 17 mMol) wurde in 23 g über Na destilliertem Cumol 3 Stdn. auf 140° erhitzt. Nach Abdestillieren des Cumols bei 20 Torr verblieben 5.09 g Rückstand, somit resultierten keine grösseren Mengen Bicumyl. Die Dünnschichtchromatographie des Rückstandes an Kieselgel G (Merck) mit Petroläther (40–60°) zeigte eindeutig die Abwesenheit von Bicumyl (Eine Mischung von Bicumyl mit dem Rückstand wurde unter diesen Bedingungen gut aufgetrennt).

(c) *in Tetrachlorkohlenstoff*. Verbindung II (1.57 g; 4.24 mMol) wurde mit 2.7 g CCl_4 16 Stdn. im Bombenrohr auf 120° erhitzt. Die Produkte wurden an Silicagel wie unter 3a chromatographiert; Ausbeute s. Tab. 1.

(d) *in Pyridin*. Verbindung II (1.20 g; 3.3 mMol) wurde in 6 g absol. Pyridin 2 Stdn. auf 125° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde in CCl_4 aufgenommen, wobei eine hygroskopische Substanz (möglicherweise N-Methyl-pyridinium-chlorid) zurückblieb. Die Produkte wurden wie unter 3a bestimmt, s. Tab. 1.

(e) *in Methanol*. Verbindung II (3.71 g; 10.1 mMol) wurde mit 2 g Methanol 14 Stdn. im Bombenrohr auf 130° erhitzt, worauf bei 2 Torr die flüchtigen Anteile in eine mit fl. Stickstoff gekühlte Falle destilliert wurden. Die gaschromatographische Untersuchung (Bedingungen s. 2a) des Kondensats zeigte ca. 10% einer unbekannt Substanz und 27% ortho-Ameisensäure-methylester. Ein aliquoter Teil des Pyrolyserückstandes wurde wie unter 3a chromatographisch aufgetrennt, s. Tab. 1.

(f) *in Schwefel*. Verbindung II (10.0 g; 27.4 mMol) wurde mit 14 g fein zermahlenem kristallinem S (vorgetrocknet bei 2 Torr über P_2O_5) bei 140°/2 Torr pyrolysiert, wobei mit fl. Stickstoff in der Vorlage laut Gaschromatogramm nur Methylchlorid und Dimethyl-thioncarbonat (54%) kondensiert wurden. Einmalige Destillation lieferte reines Dimethyl-thioncarbonat, Kontrollanalyse: ($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2\text{S}$ (106.15) Ber: C, 33.95; H, 5.70; S, 30.21; Gef: C, 33.92; H, 5.90; S, 30.10%).

³⁶ M. Gomberg und J. C. Pernert, *J. Amer. Chem. Soc.* **48**, 1379 (1926).

(5) Weitere 7,7-Dimethoxy-norbornadien-Derivate

(a) 1,2,3,4-Tetrachlor-5-brom-7,7-dimethoxy-norbornadien (XXII). 1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dibrom-7,7-dimethoxy-norbornen-2^{3a} (34 g; 75 mMol) wurde wie unter 1b beschrieben mit Kalium-*t*-butanolat umgesetzt, wobei das nach dem Abziehen des Benzols zurückbleibende ölige Rohprodukt nach Anreiben mit Petroläther kristallisierte. Aus Methanol 12 g (42%) XXII, rein weiss vom Schmp. 57°. NMR: Singletts bei 3.43 und 6.48 τ , wie 1:6. Die Substanz zersetzt sich bei Raumtemp. in wenigen Tagen. (C₈H₇BrCl₄O₂ (368.90) Ber: C, 29.30; H, 1.91; OCH₃, 16.83; Gef: C, 29.12; H, 2.33; OCH₃, 16.81%).

Verbindung XXII (3.00 g; 8.1 mMol) wurde wie unter 2c beschrieben pyrolysiert, wobei XIX (110 mg), entsprechend 18%, aufgefangen wurde.

Ein aliquoter Teil des Pyrolyserückstandes wurde wie unter 3a chromatographiert, dabei erhielt man zuerst 27% 1,2,3,4-Tetrachlor-5-brombenzol vom Schmp. 98°. (C₈HBrCl₄ (294.82) Ber: C, 24.44; H, 0.34; Gef: C 24.57; H, 0.58%, 5.289 mg Substanz lieferten 13.509 mg AgX, Ber: 13.654 mg).

Nachfolgend erhielt man 72% des Esters C₈H₄BrCl₃O₂, der aus Methanol bei 67° schmolz. NMR: Singletts bei 2.11 und 6.10 τ , wie 1:3. (C₈H₄BrCl₃O₂ (318.41) Ber: C, 30.18; H, 1.27; OCH₃, 9.75; Gef: C, 30.35; H, 1.37; OCH₃, 9.82%).

(b) 1,2,3,4-Tetrachlor-1,4-endo-dimethoxymethylen-5,8-dimethoxy-1,4-dihydro-naphthalin (XXIV). Eine Lösung von XXIII (30 g; 81 mMol) in 300 ml Äther wurde bei -20° mit überschüssiger ätherischer Diazomethan-Lösung versetzt. Man liess auf Zimmertemp. kommen, zersetzte das restliche Diazomethan mit Eisessig und engte die erhaltene Suspension auf 50 ml ein, worauf das Produkt abgesaugt wurde. Aus Äthanol/Benzol: 20 g (63%) XXIV vom Schmp. 145°. NMR: Singletts bei 3.13, 6.23, 6.37 und 6.56 τ , wie 2:6:3:3. (C₁₅H₁₄Cl₄O₄ (400.11) Ber: C, 45.03; H, 3.53; Cl, 35.45; Gef: C, 45.03; H, 3.73; Cl, 35.46%).

Verbindung XXIV (6.43 g; 16.1 mMol) wurde 10 Stdn. unter N₂ auf 250° erhitzt, wobei eine gelbe Substanz in die kälteren Teile der Apparatur sublimierte. Die mit fl. Stickstoff gekühlte Falle enthielt kein Kondensat, lediglich der Geruch von Tetramethoxy-äthylen war festzustellen. Das gelbe Sublimat wurde durch Chromatographie wie unter 3a gereinigt und ergab nach Umkristallisieren aus Benzol/Äthanol 41% nahezu farbloses 1,2,3,4-Tetrachlor-5,8-dimethoxy-naphthalin vom Schmp. 147°. NMR: Singletts bei 2.66 und 5.83 τ , wie 2:6. (C₁₂H₈Cl₄O₂ (326.02) Ber: C, 44.21; H, 2.47; OCH₃, 19.04; Gef: C, 44.51; H, 2.63; OCH₃, 19.12%).

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. G. Wittig danken wir für die grosszügige Förderung dieser Arbeit. Herrn Doz. Dr. C. Rüdhardt, München, verdanken wir wertvolle Anregungen, während die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Shell Nederland Chemie diese Arbeiten durch Spenden von Hexachlorcyclopentadien unterstützten.