

METHOXY-METHOXYCARBONYL-CARBEN

J. GEHLHAUS und R. W. HOFFMANN*

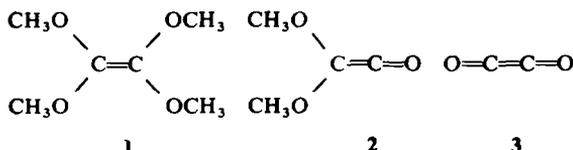
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule, 61 Darmstadt

(Received in Germany 17 July 1970; Received in the UK for publication 17 August 1970)

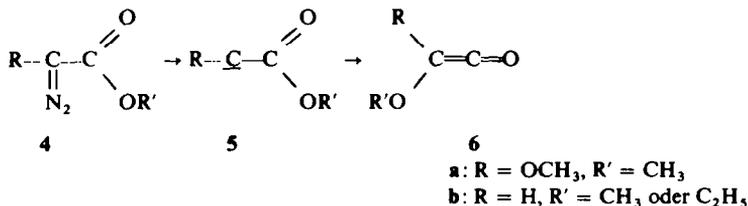
Zusammenfassung—Bei der Umsetzung von Dichlor-methoxy-essigsäuremethylester mit Tosylhydrazin entstehen zwei isomere Tosylhydrazone (7), die durch Säure-Katalyse leicht äquilibriert werden können. Die Thermolyse, wie die Photolyse der Natriumsalze von 7 führt zum Methoxy-methoxycarbonyl-carben, das sich zu den Dimethoxy-maleinsäure- (10) und Dimethoxy-fumarsäure-methylestern (11) stabilisiert, ohne eine Wolff-Umlagerung einzugehen.

Abstract—Condensation of tosylhydrazine with methyl dichloro-methoxy-acetate yields two isomeric tosylhydrazones (7), which are equilibrated easily under acid catalysis. Thermolysis as well as photolyses of the derived sodium salts (9) liberated methoxy-methoxycarbonyl-carbene, which forms dimethyl dimethoxymaleate (10) and dimethyl dimethoxyfumarate (11) without suffering Wolff-rearrangement.

WÄHREND das Bisacetal des Dikohlenstoffdioxids, Tetramethoxyäthylen (1) beständig ist,¹ konnte das Dikohlenstoffdioxid (3) selbst bisher noch nicht gefasst werden.² Deswegen interessierte uns als Zwischenglied das Monoacetal des Dikohlenstoffdioxids, Dimethoxyketen (2).



Nachdem uns die Freisetzung von 2 auf herkömmliche Weise aus dem nur bis 0° in Lösung beständigen Dimethoxy-acetylchlorid durch Einwirkung von Basen nicht gelungen war,³ prüften wir die Möglichkeit, 2 aus dem Methoxy-methoxycarbonyl-carben (5a) durch Wolff-Umlagerung zu erhalten:



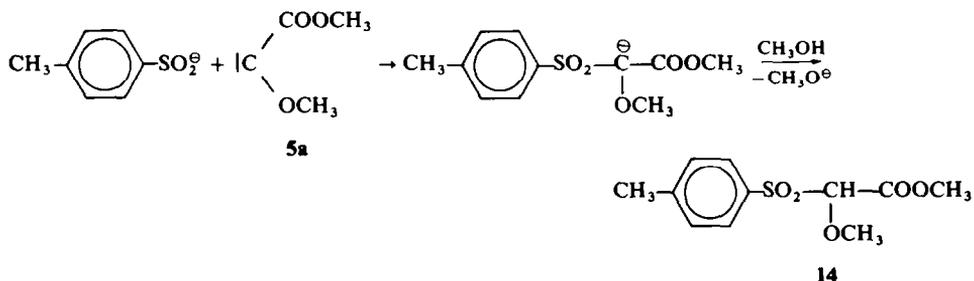
Denn bei der Bestrahlung der Diazoessigester (4b) in kondensierter Phase hatte man nicht nur die typischen⁴ Reaktionen des Äthoxycarbonyl-carbens beobachtet, sondern zu 20–55% auch Produkte, die von einer Wolff-Umlagerung (5) → (6) unter Alkoxywanderung hergeleitet sind.^{5–8}

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

da sich Dimethoxy-essigsäuremethylester als Folgeprodukt von **2** nicht nachweisen liess.

Als weiteres Produkt der Photolyse von **9** gewann man in 20% Ausbeute ein Sulfon (**14**). Die Strukturzuordnung beruht auf der Analyse, den IR-Absorptionen bei 1320, 1140 cm^{-1} (Sulfon), 1735 cm^{-1} (Ester) und dem NMR-Spektrum: 2 Methoxylsignale bei 6.21 und 6.28 τ (je 3H) und ein s bei 5.17 τ (1H), sowie Signale des *p*-Tolylrestes.

Die Bildung des Sulfons wird leicht anhand des folgenden Schemas verständlich, wobei eine Addition von Sulfinat an ein Carben bereits früher beobachtet wurde.²¹



Die Bildung von Dimethyloxalat bei der Pyrolyse von **9** unter Stickstoff dürfte, da andere Oxydationsmittel abwesend sind, ebenfalls auf eine Reaktion des Carbens **5a** mit dem entstehenden *p*-Toluolsulfinat zurückzuführen sein. Derartige Oxydationen von Carbenen durch *p*-Toluolsulfinat wurden bereits in der Literatur diskutiert.²² Doch bleibt es unklar, warum **5a** das *p*-Toluolsulfinat bei der Photolyse bei Raumtemperatur am Schwefel- und bei der Thermolyse bei 140° am Sauerstoff-Atom angreift.

EXPERIMENTELLER TEIL

Tosylhydrazido-oxalsäure-dimethylester (7). Zu einer Lösung von 52.0 g (300 mMol) Dichlor-methoxy-essigsäuremethylester in 500 ml wasserfreiem Methylenechlorid tropfte man bei 0° unter Rühren eine gesättigte Lösung von 56.0 g (300 mMol) Tosylhydrazin in Pyridin zu. Dabei fiel unter Gelbfärbung allmählich Pyridinhydrochlorid aus. Nach Rühren über Nacht wurde das Salz abgetrennt und noch zweimal mit je 100 ml Methylenechlorid gewaschen. Die vereinigten Lösungen wurden dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand kristallisierte teilweise nach dem Versetzen mit 30 ml Schwefelkohlenstoff; eine weitere Kristallfraktion wurde durch erneute Zugabe von 50 ml Schwefelkohlenstoff gewonnen. Das vereinigte Rohprodukt wurde an 400 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) mit Tetrachlorkohlenstoff-Chloroform-Gemischen chromatographiert, wobei man 48 g (56%) **7E** und 17.1 g (20%) **7Z** gewann. Beide Substanzen wurden zweimal aus reichlich Äther umkristallisiert: Schmp. **7E**: 107–108°; **7Z**: 103–104°; Misch-Schmp. stark erniedrigt. $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SO}_5$ (286.3) Ber: C, 46.15; H, 4.93; N, 9.79. **7E** Gef: C, 46.32; H, 4.83; N, 9.69. **7Z** Gef: C, 46.26; H, 4.80; N, 9.61%; IR-Spektrum (CHCl_3) **7E**: 3255, 1720, 1345 und 1165 cm^{-1} ; **7Z**: 3300, 1732, 1330, 1165 cm^{-1} ; NMR-Spektrum (Pyridin) **7E**: s – 0.8 τ (1H); s 6.23, 6.26 und 7.68 τ (je 3H); **7Z** breites s – 2.30 τ (1H); s 6.11, 6.26 und 7.75 τ (je 3H). NMR-Spektrum der Gleichgewichtsmischung in CDCl_3 : **7E**, N–H bei – 0.22 τ , Aromaten AB q bei 2.43 τ , CH_3O bei 6.13 und 6.33 und CH_3 bei 7.58 τ ; **7Z**, N–H 1.68 τ , Tolyrest wie bei **7E**, CH_3O bei 6.03 und 6.19 τ .

Natrium-Salz des Tosylhydrazido-oxalsäure-dimethylesters (9). 250 mg (10 mMol) Natriumhydrid wurden in 25 ml vorher über Natriumhydrid destilliertem Tetrahydrofuran vorgelegt. Dazu fügte man in kleinen Portionen unter Stickstoff aus einem Vorratsgefäß 2.68 g (10 mMol) **7Z**, wobei in exothermer Reaktion ein Äquival. Wasserstoff freigesetzt wurde. Nach Versetzen mit 50 ml absol. Äther schied sich 2.64 g (85%) **9** ab, das i. Vak. getrocknet wurde. Die Reaktion verlief mit **7E** in genau der gleichen Weise.

Thermolyse von 9. Eine Suspension von 2.00 g (6.5 mMol) **9** in 1 ml Paraffinöl wurde bei 0.7 Torr auf 140° erhitzt, wobei die flüchtigen Produkte der heftigen Reaktion in einer auf - 78° gekühlten Vorlage aufgefangen wurden. Das Kondensat zweier gleichartiger Ansätze wurde fraktioniert: Sdp. 50–70°/12 Torr: 580 mg (38%) rohes Dimethyloxalat, das gaschromatographisch (6m Säule mit Silikongummi SE 30, 140°, 200 ml He/Min.) gereinigt und im Misch-Schmp. mit authentischem Material verglichen wurde. 70–135°/12 Torr: 150 mg Flüssigkeit, die laut Gaschromatogramm (wie oben) neben Dimethyloxalat eine weitere nicht identifizierte Komponente enthielt 135–160°/12 Torr: 540 mg (41%) eines Gemisches aus Dimethoxy-maleinsäure-dimethylester (**10**) und Dimethoxy-fumarsäure-dimethylester (**11**). Zur Analyse wurde eine Probe gaschromatographisch (6 m Säule mit Silikongummi SE 30, 170°, 200 ml He/Min.) gereinigt, wobei beide Ester gemeinsam aufgefangen wurden, da die Peaks dicht beieinander lagen. C₈H₁₁O₆ (204.2) Ber: C. 48.16; H. 6.06. Gef: C. 48.59; H. 6.02%; IR-Spektrum (Film): 1740, 1720 und 1630 cm⁻¹; NMR-Spektrum (CDCl₃): s bei 6.12, 6.17, 6.22 und 6.31 τ, dabei haben jeweils die inneren und äusseren Signale paarweise gleiche Intensität.

Photolyse von 9. Eine Suspension von 3.0 g (9.7 mMol) **9** in 170 ml wasserfreiem THF wurde in eine Umlaufapparatur²³ mit dem durch Solidex-Glas gefilterten Licht des Hg-Hochdruckbrenners Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau bestrahlt. Dabei wurden in 5 Stunden ca. 90% Stickstoff freigesetzt, wobei **9** in Lösung ging, während Natrium-*p*-toluolsulfonat ausfiel. Die Mischung wurde mit 20 ml Methanol für 20 Min. gerührt, dann zog man das Lösungsmittel i.Vak. ab und fällte das Natrium-*p*-toluolsulfonat durch Versetzen mit 50 ml Äther aus (1.4 g, 80%). Die vereinigten Lösungen aus zwei gleichartigen Ansätzen wurden eingeeengt, worauf sich bei 0° Kristalle abschieden, die zweimal aus Äther umkristallisiert wurden: 1.6 g (21%) (Methoxy-methoxycarbonyl-methyl)-*p*-tolyl-sulfon **14** vom Schmp. 63–64°. (C₁₁H₁₄SO₃, (258.3) Ber: C. 51.15; H. 5.46. Gef: C. 50.990; H. 5.48%; IR-Spektrum (KBr). 1735, 1595, 1320, 1140 und 820 cm⁻¹; NMR-Spektrum (CDCl₃): m bei 2.1–2.7 τ, s bei 5.17, 6.21, 6.28 und 7.54 τ, wie 4:1:3:3:3.

Durch Destillation der Mutterlauge gewann man bei 90–95°/0.6 Torr 560 mg (36%) des Gemisches aus **10** und **11**.

Für die Unterstützung dieser Untersuchung möchten wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* unseren Dank aussprechen. Ebenso gilt unser Dank der Fritz ter Meer-Stiftung für die Gewährung eines Stipendiums.

LITERATUR

- ¹ R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Ibid.* Internat. Edit. 7, 54 (1968)
- ² J. Strating, B. Zwangenberg, A. Wagenaar und A. C. Udding, *Tetrahedron Letters* 125 (1969)
- ³ Dissertation J. Gehlhaus, Universität Heidelberg (1970)
- ⁴ W. Kirmse, *Carbene Chemistry*. Academic Press, New York (1964)
- ⁵ H. Chaimovich, R. J. Vaughan und F. H. Westheimer *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 4088 (1968) und frühere Arbeiten
- ⁶ O. P. Strauss, T. DoMinh und H. E. Gunning, *Ibid.* **90**, 1660 (1968)
- ⁷ T. DoMinh, O. P. Strauss und H. E. Gunning, *Ibid.* **91**, 1261 (1969)
- ⁸ G. O. Schenck und A. Ritter, *Tetrahedron Letters* 3189 (1968)
- ⁹ D. E. Thornton, R. K. Gosavi und O. P. Strauss, *J. Am. Chem. Soc.* **92**, 1768 (1970)
- ¹⁰ J. Hine, *Divalent Carbon* S. 169. Ronald Press, New York (1964)
- R. Gleiter und R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5457 (1968)
- ¹¹ R. Anschütz, *Liebigs Ann.* **254**, 18 (1899)
- ¹² H. Neunhoeffer, M. Neunhoeffer und W. Litzius, *Ibid.* **722**, 29 (1969)
- ¹³ E. Ciganek, *J. Org. Chem.* **35**, 862 (1970); vgl. auch H. O. House und C. J. Blankley, *Ibid.* **33**, 53 (1968)
- ¹⁴ G. O. Dudek und G. P. Volpp, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2697 (1963)
- ¹⁵ L. J. Bellamy, *Adv. Infrared Group Frequencies* S. 152. Methuen, London (1968)
- ¹⁶ W. R. Bamford und T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* 4735 (1952); G. L. Closs und R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4042 (1964)
- ¹⁷ R. W. Herbert, E. L. Hirst, E. G. V. Percival, R. J. W. Reynolds und F. Smith, *J. Chem. Soc.* 1289 (1933)
- ¹⁸ R. E. Moser, J. M. Fritsch, T. L. Westman, R. M. Kliss und C. N. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5673 (1967); Y. Yamada, N. Nagashima, Y. Iwashita, A. Nakamura und I. Kumashiro, *Tetrahedron Letters* 4529 (1968)
- ¹⁹ H. Gross, J. Gloede und D. Kunath, *Ibid.* 4089 (1967)

- ²⁰ W. G. Dauben und F. G. Willey, *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 1497 (1962)
- ²¹ A. J. Frey, *Ibid.* **87**, 1816 (1965)
- ²² H. Nozaki, R. Noyori und K. Sisido, *Tetrahedron* **20**, 1125 (1964); J. W. Wilt, C. A. Schneider, H. F. Dabek, J. F. Kraemer und W. J. Wagner, *J. Org. Chem.* **31**, 1543 (1966)
- ²³ G. Wittig und H. F. Ebel, *Liebigs Ann.* **650**, 20 (1961)