Synthese und Struktur von Meldrums Olefin [1]

Synthesis and Structure of Meldrum's Olefin [1]

Norbert Kuhn, Ahmed Al-Sheikh, Hans-Jürgen Kolb und Markus Richter

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-72076 Tübingen

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. N. Kuhn. E-mail: norbert.kuhn@uni-tuebingen.de

Z. Naturforsch. **59b,** 525 – 529 (2004); eingegangen am 23. Dezember 2003

Professor Helmut Quast zum 70. Geburtstag gewidmet

Diisopropylidene ethylenetetracarboxylate, *Meldrum's olefin* (**4**, MeI_2) has been prepared from $[HNEt_3][(MeI)_2CSMe]$ (**8**) and Meldrum's acid (**1**, $MelH_2$) in moderate yield. The X-ray analysis of **4** reveals a centrosymmetrical structure in which the two six-membered rings are folded along their carboxylate carbon axes by 34.9°) and linked by a conventional C-C double bond [1.3501(19) Å]. The "unsymmetrical" structure of **8** is also discussed.

Key words: Heterocycles, Olefins, Dioxan, Crystal Structure

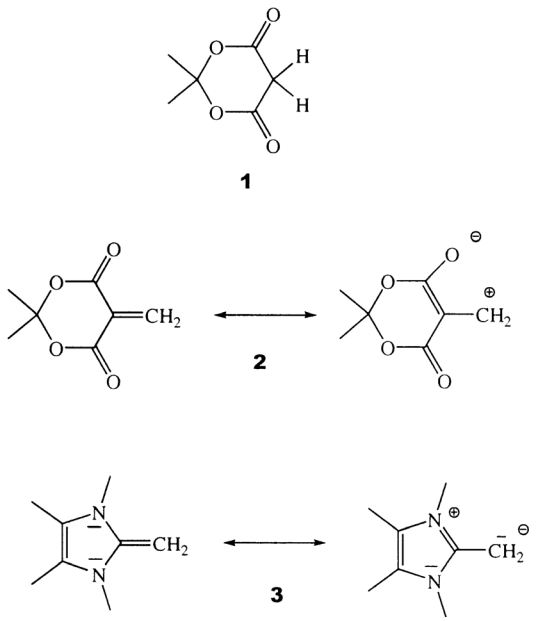
Einleitung

Derivate der Meldrumsäure (**1**) finden zahlreiche Anwendungen in der organischen Synthese [2]. Die hiervon abgeleitete Methylenverbindung **2** weist durch die ausgeprägte Bereitschaft des heterozyklischen Rings zur Übernahme einer negativen Formalladung hinsichtlich des exozyklischen Methylenkohlenstoffs elektrophile Eigenschaften auf und bildet somit das Gegenstück zu dem von uns zuvor beschriebenen Imidazolderivat **3** [3, 4]. Zur Synthese des elektronenarmen Olefins **4** (*Meldrums Olefin*) weist die Literatur schlecht reproduzierbare Verfahren mit sehr geringen Ausbeuten aus [5 – 7]. Eine zufriedenstellende instrumentell-analytische Charakterisierung von **4** scheiterte bislang darüber hinaus offenkundig auch an der sehr geringen Löslichkeit dieser Substanz in allen gängigen organischen Lösungsmitteln wie auch in Wasser.

Im Rahmen unserer Untersuchungen zur Chemie der Meldrumsäure [1, 8 – 12] interessieren wir uns für die bislang nicht untersuchten chemischen Eigenschaften des Olefins und beschreiben zunächst eine reproduzierbare Synthese von **4** und seine Kristallstruktur.

Synthese und Struktur von $[HN(C_2H_5)_3][(C_6H_6O_4)_2CSCH_3]$ (8)

Versuche zur Reproduktion der literaturbekannten Synthese von **4** durch Umsetzung der bromierten Meldrumsäuren **5** und **6** mit Dimethylformamid



Schema 1.

[5, 6] erbrachten ein hinsichtlich der Ausbeute und Reproduktion unbefriedigendes Resultat. Die Umsetzung von **5** und **6** mit 2,3-Dihydro-1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden führte zu stabilen Imidazoliumsalzen des gegenüber Bromid-Abspaltung resistenten 5-Brom-2,2-dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxinat-Ions [1]. Wir haben deshalb nach anderen Deprotonierungsagentien zur Umwandlung von **5** gesucht.

0932–0776 / 04 / 0500–0525 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Tab. 1. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung von $C_{12}H_{12}O_8$ (**4**) und $[HN(C_2H_5)_3][C_{14}H_{15}O_8S]$ (**8**).

	4	**8**
Summenformel	$C_{12}H_{12}O_8$	$[HN(C_2H_5)_3][C_{14}H_{15}O_8S]$
Formelgew. [g/mol]	284.22	445.52
Kristallgröße [mm^3]	0.60×0.10×0.05	0.50×0.25×0.15
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	$\bar{P}1$	$P1$
a [Å]	5.825(1)	8.124(1)
b [Å]	7.333(2)	9.333(2)
c [Å]	7.874(2)	9.855(2)
α [°]	75.88(3)	115.95(1)
β [°]	88.18(3)	93.23(2)
γ [°]	74.29(3)	113.74(2)
V [Å^3]	313.7(1)	590.0(2)
Z	1	1
μ (Mo-K$_\alpha$) [mm^{-1}]	0.129	0.180
D_x [g cm^{-3}]	1.504	1.254
Θ-Bereich	4.43 – 32.83	3.16 – 27.90
Strukturlösung und Verfeinerung	direkte Methoden {ShelXtl V5.1 (NT)}	
Gesamtzahl der Refl.	7303	5645
Symmetrieunabh. Reflexe	2081	5645
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma(I)$)	1542	3472
Zahl der Variablen	116	336
$R1(I > 2\sigma(I))$	0.0435	0.0650
$wR2$ (alle Daten)	0.1143	0.1654
Restelektronendichte	+0.44, −0.22	+0.55, −0.21

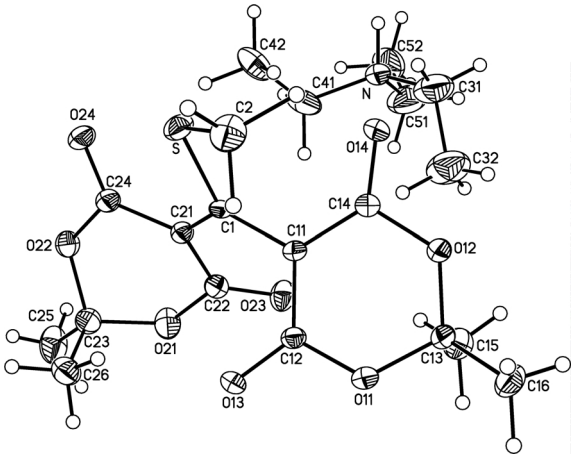
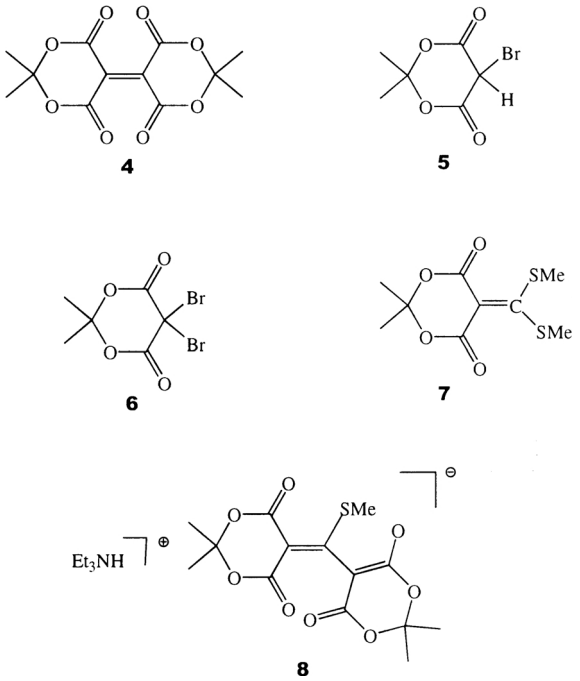


Abb. 1. Ansicht des Ionenpaares von $C_{20}H_{31}NO_8S$ (**8**) im Kristall.

Ausgehend vom Ethylen-1,1-dithioether **7** [13] lässt sich durch Umsetzung mit der Meldrumsäure (**1**) in Gegenwart von Triethylamin das Ammoniumsalz **8** in guten Ausbeuten in Form gelber Kristalle erhalten. Die NMR-Spektren von **8** zeigen in Lösung das Vorliegen magnetisch äquivalenter Sechsringfragmente (^{13}C-NMR: $\delta = 67.0$, 102.7, 163.0). Zur Interpretation diskutieren wir eine Valenzisomerisierung über eine lineare Allen-Zwischenstufe unter Abspaltung von MeS^-. Hierüber wollen wir nach Abschluss weitergehender Untersuchungen berichten.



Schema 2.

Die Kristallstrukturanalyse (Tab. 1, 2; Abb. 1 [14]) zeigt für das Anion von **8** hingegen einen bezüglich des zentralen C_3-Fragments „unsymmetrischen“ Aufbau [C(1)-C(11) 1.455(5), C(1)-C(21) 1.379(5) Å; C(11)-C(1)-C(21) 122.1(3)°] bei signifikanter Abweichung der zugehörigen Ringfragmente von der Koplanarität [Interplanarwinkel C(1)C(11)C(12)/C(1)C(21)C(22) 59.12°]; hierdurch wird eine Annäherung der exozyklischen Sauerstoffatome in den *van der Waals*-Bereich vermieden.

Synthese und Struktur von $C_{12}H_{12}O_8$ (4)

Das elektronenarme Olefin **4** bildet sich spontan bei der Umsetzung von **5** mit dem Salz **8**, wenn auch nur in mäßiger Ausbeute. Die gute Reproduzierbarkeit und problemlose Abtrennung der bei Raumtemperatur in allen gängigen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen Verbindung **4** eröffnen dennoch, in Verbindung mit dem einfachen Zugriff auf die Ausgangskomponenten, eine zweckmäßige Synthese.

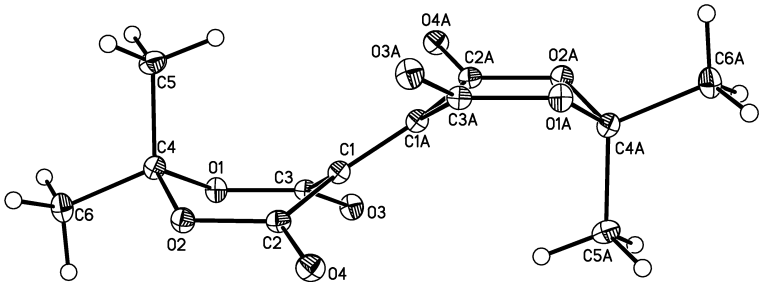


Abb. 2. Ansicht des Moleküls von $C_{12}H_{12}O_8$ (**4**) im Kristall.

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $[HN(C_2H_5)_3][C_{14}H_{15}O_8S]$ (**8**).

S-C(1)	1.741(4)	S-C(2)	1.805(6)
O(11)-C(12)	1.355(5)	O(11)-C(13)	1.432(5)
O(12)-C(14)	1.377(5)	O(12)-C(13)	1.426(5)
O(13)-C(12)	1.228(5)	O(14)-C(14)	1.226(5)
O(21)-C(22)	1.352(5)	O(21)-C(23)	1.444(6)
O(22)-C(24)	1.362(5)	O(22)-C(23)	1.425(5)
O(23)-C(22)	1.205(5)	O(24)-C(24)	1.203(5)
C(1)-C(21)	1.379(5)	C(1)-C(11)	1.455(5)
C(11)-C(14)	1.407(5)	C(11)-C(12)	1.414(5)
C(21)-C(24)	1.451(6)	C(21)-C(22)	1.464(6)
C(1)-S-C(2)	104.1(3)	C(12)-O(11)-C(13)	118.9(3)
C(14)-O(12)-C(13)	119.6(3)	C(22)-O(21)-C(23)	118.6(3)
C(24)-O(22)-C(23)	117.2(3)	C(21)-C(1)-C(11)	122.1(3)
C(21)-C(1)-S	118.4(3)	C(11)-C(1)-S	119.4(3)
C(14)-C(11)-C(12)	120.1(3)	C(14)-C(11)-C(1)	121.0(3)
C(12)-C(11)-C(1)	118.9(3)	O(13)-C(12)-O(11)	115.3(3)
O(13)-C(12)-C(11)	126.4(4)	O(11)-C(12)-C(11)	118.2(3)
O(12)-C(13)-O(11)	110.4(3)	O(14)-C(14)-O(12)	115.1(4)
O(14)-C(14)-C(11)	127.4(4)	O(12)-C(14)-C(11)	117.5(3)
C(1)-C(21)-C(24)	122.5(3)	C(1)-C(21)-C(22)	122.0(3)
C(24)-C(21)-C(22)	115.4(4)	O(23)-C(22)-O(21)	117.4(4)
O(23)-C(22)-C(21)	126.8(4)	O(21)-C(22)-C(21)	115.7(4)
O(22)-C(23)-O(21)	108.0(4)	O(24)-C(24)-O(22)	117.4(4)
O(24)-C(24)-C(21)	125.7(4)	O(22)-C(24)-C(21)	116.8(3)

Table 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] von $C_{12}H_{12}O_8$ (**4**)

O(1)-C(3)	1.3516(14)	O(1)-C(4)	1.4520(15)
O(2)-C(2)	1.3485(13)	O(2)-C(4)	1.4651(12)
O(3)-C(3)	1.1967(15)	O(4)-C(2)	1.2070(12)
C(1)-C(1)$^{\#1}$	1.347(2)	C(1)-C(2)	1.5064(16)
C(1)-C(3)	1.5134(14)		
C(3)-O(1)-C(4)	119.70(8)	C(2)-O(2)-C(4)	119.35(8)
C(1)$^{\#1}$-C(1)-C(2)	123.76(11)	C(1)$^{\#1}$-C(1)-C(3)	122.97(12)
C(2)-C(1)-C(3)	113.22(9)	O(4)-C(2)-O(2)	121.11(10)
O(4)-C(2)-C(1)	124.74(10)	O(2)-C(2)-C(1)	113.96(8)
O(3)-C(3)-O(1)	121.52(9)	O(3)-C(3)-C(1)	124.69(10)
O(1)-C(3)-C(1)	113.66(9)	O(1)-C(4)-O(2)	109.11(8)

Symmetrietransformation zur Erzeugung equivalenter Atome:
$^{\#1}$ $-x, -y+1, -z+2$.

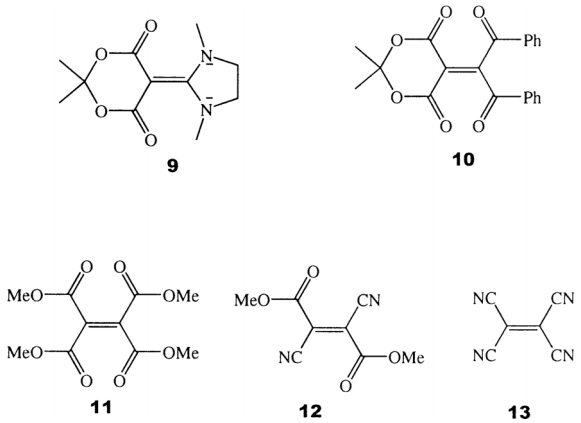
Durch langsames Abkühlen einer am Siedepunkt gesättigten Lösung von **4** in Nitromethan haben wir zur Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten. **4** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ (Tab. 3; Abb. 2 [14]); die Mitte der olefinischen Doppelbindung liegt auf dem kristallographischen Inversionszentrum.

Als auffälligstes Merkmal weist die Struktur eine markante, für Derivate der Meldrumsäure ungewöhnliche Faltung entlang der Achse C(2)-C(3) auf [Interplanarwinkel C(2)C(1)C(3)/C(2)C(3)O(1) 34.9°]. Hierdurch wird der intramolekulare Abstand der einander gegenüberliegenden exozyklischen Sauerstoffatome [O(3)··O(4A) 2.88 Å] in den Bereich des van der Waals-Kontaktes aufgeweitet ohne die Erfordernis einer Aufweitung der zentralen C-C-Doppelbindung [C(1)-C(1A) 1.3501(19) Å] oder Verengung der Bindungswinkel an den Carboxylat-Kohlenstoffatomen [Winkelsumme an C(2) und C(3) 359.9 bzw. 359.8°]. Die weiteren Strukturparameter einschließlich der Faltung entlang der Achse O(1)-O(2) [Interplanarwinkel O(1)O(2)C(2)/O(1)C(4)O(2) 38.8°] entsprechen der Erwartung.

Die inversionssymmetrische Struktur des Moleküls von **4** im Kristall wird auch durch die chemische Inäquivalenz der Atome C(2) und C(3) ($\delta = 157.3$, 160.1) bzw. C(5) und C(6) ($\delta = 27.4$, 28.0) im ^{13}C-NMR-Spektrum (MAS) abgebildet.

Schlussbemerkung

Olefin-Derivate der Meldrumsäure mit *push-pull*-Charakter weisen infolge der Ladungstrennung für die formale Doppelbindung stark aufgeweitete Bindungslängen auf (vgl. z. B. 1.44 Å für **9** [15]). Ein Vergleich der entsprechenden Strukturdaten von **10** (1.340 Å [7]), **11** (1.332 Å [16]), **12** (1.345 Å [16]) und **13** (*ca.* 1.35 Å [17]) belegt die geringe Einflussnahme von π-Akzeptorsubstituenten und ihrer relativen Orientierung bezüglich der benachbarten Doppelbindung in symmetrisch substituierten Olefinen. In der Struktur von Meldrums Olefin (**4**) überrascht angesichts der deutlichen sterischen Interaktion beider Ringfragmen-



Schema 3.

te die im Erwartungsbereich nichtpolarisierter Olefine liegende Länge der zentralen C-C-Doppelbindung mit 1.3501(19) Å. Offensichtlich nimmt auch hier die relativ zum Olefinfragment vorliegende Verkippung der Ebenen, welche die in der Umgebung der Carboxylat-Kohlenstoffatome liegenden Substituenten aufspannen, wenig Einfluss auf die Bindungsstärke der C-C-Doppelbindung. Anders als etwa in Olefinen des Wanzlick-Typs [18] wurde die thermische oder Solvens-gestützte Spaltung der Doppelbindung in Carben-Fragmente hier trotz der ersichtlichen sterischen Überfrachtung bislang nicht beobachtet. Dem entspricht auch das Massenspektrum (EI), in dem wir weder das Molekülion noch das zugehörige Fragment des monomeren Carbens feststellen konnten.

Nach wie vor ist die Synthese von **4** nur in mäßigen Ausbeuten möglich. Als Ursache vermuten wir die sterische Überfrachtung der olefinischen Doppelbindung, die sämtliche denkbaren Reaktionsmechanismen behindert. Tatsächlich gelingt der Aufbau von **4** weder durch Umesterung sonstiger Ethylentetracarbonsäureester noch durch Deprotonierung bzw. Enthalogenierung von **5** und **6** mit gängigen Basen und Reduktionsmitteln. Die gleichfalls nur in geringer Menge beobachtete Bildung von **4** durch Kondensation eines Urazolylids der Meldrumsäure mit deren Anion [7] weist Parallelen zu dem hier beschriebenen Verfahren auf und spricht für die Beteiligung eines Meldrum-Fragments von **8** beim Aufbau von **4**. Auch zur Reaktion von **5** oder **6** mit Dimethylformamid [5, 6] ist die primäre Bildung polarer Olefine mit nachfolgender Spaltung durch das Anion der Meldrumsäure denkbar.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden in gereinigten Lösungsmitteln unter Schutzgas durchgeführt. **5** [1] und **7** [13] wurden nach Literaturangaben erhalten.

*$C_{12}H_{12}O_8$ (**4**)*

Eine Lösung von 0.44 g (1 mmol) **8** in 30 ml Acetonitril wird mit 0.22 g (1 mmol) **5** versetzt und 15 min bei Raumtemp. gerührt. Der entstandene Feststoff wird abgetrennt, mehrfach mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 0.057 g (20 % bez. auf **5**), farblose Kristalle. – ^{13}C-NMR (MAS): $\delta = 27.4$ 28.0, [C(5), C(6)], 110.9 [C(4)], 133.4 [C(1)], 157.0, 160.0 [C(2), C(3)]. – IR (KBr): ν (CO) = 1752 (sst, br) cm^{-1}. MS (70 eV, EI): $m/z = 182$ (8 %), 154 (33), 128 (2), 125 (2), 101 (20), 80 (38), 58 (44), 43 (100) und weitere Bruchstücke. – Elementaranalyse für $C_{12}H_{12}O_8$ (284.22): ber. C 50.71, H 4.26; gef. C 50.33, H 4.30.

*$[HN(C_2H_5)_3][C_{14}H_{15}O_8S]$ (**8**)*

Eine Lösung von 1.24 g (5 mmol) **1** und 0.72 g (5 mmol) **7** in 30 ml Tetrahydrofuran wird mit 2 ml (15 mmol) Triethylamin versetzt und 8 h zum Sieden erhitzt. Der isolierte Feststoff wird mehrfach mit Tetrahydrofuran gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute nach Umkristallisation aus Chloroform/Diethylether: 1.45 g (65 %), gelbe Kristalle. – ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.23$ (t, 9 H, CH_2CH_3; $^3J = 7.5$ Hz), 1.71 (s, 12 H, 2-Me), 2.39 (2, 3 H, SMe), 3.03 (q, 6 H, CH_2CH_3), 9.72 (s, 1 H, NH). – ^{13}C-NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.5$ (CH_2CH_3), 17.4 (SMe), 26.6 (2-Me), 46.1 (CH_2CH_3), 67.0 (C5), 102.7 (C2), 163.0 (C=O), 180.1 (CSMe). – IR (KBr): ν (CO) = 1745, 1700 (sst, br), ν (C=C) = 1597 (sst, br) cm^{-1}. – Elementaranalyse für $C_{20}H_{31}NO_8S$ (445.53): ber. C 53.92, H 7.01; gef. C 54.07, H 6.74.

Dank

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Manfred Steimann für seine freundliche Mitwirkung.

[1] Derivate der Meldrumsäure, 7. Teil 6 dieser Serie: N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, Z. Naturforsch. **59b**, 129 (2004).
[2] Übersicht: H. McNab, Chem. Soc. Rev. **17**, 345 (1978).
[3] N. Kuhn, H. Bohnen, J. Kreutzberg, D. Bläser, R. Boese, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1136 (1993).
[4] Übersicht: N. Kuhn, M. Göhner, G. Frenking, Yu Chen in M. Gielen, R. Willem, B. Wrackmeyer (Hrsg.): Physical Organometallic Chemistry, Vol. 3, Unusual

Structures and Physical Properties in Organometallic Chemistry, S. 337 ff, John Wiley & Sons, Chichester (2002).
[5] H. R. Snyder, C. W. Kruse, J. Am. Chem. Soc. **80**, 1942 (1958).
[6] R. D. Brown, P. D. Godfrey, P. S. Elmes, M. Rodler, L. M. Tack, J. Am. Chem. Soc. **107**, 4112 (1985).
[7] R. M. Wilson, A. C. Hengge, A. Ataei, D. M. Ho, J. Am. Chem. Soc. **113**, 7240 (1991).
[8] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **58b**, 381 (2003).
[9] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, S. Schwarz, M. Steimann, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1245 (2003).
[10] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **58b**, 481 (2003).
[11] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, M. Ströbele, Z. Anorg. Allg. Chem. **629**, 1541 (2003).
[12] N. Kuhn, A. Al-Sheikh, M. Steimann, Z. Naturforsch. **58b**, 817 (2003).
[13] G. A. Hunter, H. McNab, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1209 (1995).
[14] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Centre (www.ccdc.cam.ac.uk./ 12, Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK) unter Angabe der Hinterlegungsnummern CCDC 231913 (**4**) bzw. CCDC 231912 (**8**) angefordert werden.
[15] P. V. Bernhardt, R. Koch, D. W. J. Moloney, M. Shtaiwi, C. Wentrup, J. Chem. Soc., Perkin 2 Trans. 515 (2002).
[16] H. K. Hall (Jr.), K. E. Reineke, J. H. Ried, R. C. Sentman, D. Miller, J. Polymer Sci. **20** 361 (1982).
[17] U. Drück, H. Guth, Z. Kristallogr. **161**, 103 (1982).
[18] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, Duc Le Van, R. Fröhlich, Angew. Chem. **112**, 551 (2000); Angew. Chem. Int. Ed. **39**, 541 (2000).