

Reinhard W. Hoffmann, Joachim Schneider und Helmut Häuser

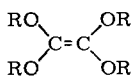
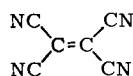
## Tetramethoxy-äthylen, II<sup>1)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

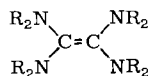
(Eingegangen am 23. Dezember 1965)

Tetramethoxy-äthylen (3) liefert sowohl beim Erhitzen wie auch beim Belichten 2.2-Dimethoxy-propionsäure-methylester (6) in einer radikalischen Reaktion. Gegenüber Wasser und Methanol verhält sich 3 wie ein Ketenacetal.

Tetracyan-äthylen ist ein reaktives Olefin, dessen Doppelbindung durch die vier elektronenziehenden Reste besonders elektrophil ist<sup>2)</sup>. Ein Gegenstück dazu wäre ein Olefin, dessen Doppelbindung von vier Äther-Sauerstoffatomen, 1, oder von vier Amin-Stickstoffatomen, 2, flankiert ist, die den Angriff von Elektrophilen begünstigen.



1



2

Vertreter der letzten Klasse sind in neuerer Zeit synthetisiert<sup>3)</sup> und untersucht<sup>4)</sup> worden. Dagegen waren an Verbindungen des Typs 1 bislang nur das Tetraphenoxy-äthylen<sup>5)</sup> und das Tetraäthoxy-äthylen<sup>6)</sup> bekannt<sup>7)</sup>. Tetraphenoxy-äthylen weist dank der Konjugation des Sauerstoffs mit dem Phenylkern keine merkliche Erhöhung der Reaktivität an der Doppelbindung auf. Das an und für sich reaktive Tetraäthoxy-äthylen ist wegen der schwierigen Darstellung nicht weiter untersucht worden. Kürzlich wurde in der Pyrolyse von 1.2.3.4-Tetrachlor-7.7-dimethoxy-5-phenyl-norborna-

1) I. Mitteil.: R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron* [London] **21**, 891 (1965).

2) T. L. Cairns und B. C. McKusick, *Angew. Chem.* **73**, 520 (1961).

3) R. L. Pruett, J. T. Barr, K. E. Rapp, C. T. Bahner, J. D. Gibson und L. H. Lafferty, *J. Amer. chem. Soc.* **72**, 3646 (1950); H. W. Wanzlick und E. Schikora, *Chem. Ber.* **94**, 2389 (1961).

4) s. z. B.: N. Wiberg und J. W. Buchler, *Chem. Ber.* **97**, 618 (1964); H. E. Winberg, J. E. Carnahan, D. D. Coffman und M. Brown, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 2055 (1965); H. W. Wanzlick, B. Lachmann und E. Schikora, *Chem. Ber.* **98**, 3170 (1965), und jeweils frühere Arbeiten.

5) H. Scheibler und M. Depner, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 2151 (1935); G. Wittig und W. Böll, *Chem. Ber.* **95**, 2526 (1962).

6) S. M. McElvain und R. I. Clarke, *J. Amer. chem. Soc.* **69**, 2661 (1947).

7) Schwefelanaloge von 1 wurden schon früher beschrieben: P. Claesson, *J. prakt. Chem.* [2] **15**, 193 (1877); B. Fetkenheuer, H. Fetkenheuer und H. Lecus, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **60**, 2528 (1927); H. Baganz und K. E. Krüger, *Chem. Ber.* **91**, 809 (1958); W. E. Truce und R. Kassinger, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6450 (1958); J. Hine, R. P. Bayer und G. Hammer, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 1751 (1962); A. Fröling und J. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **81**, 1009 (1962); D. M. Lemal und E. H. Banitt, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 245.

dien ein einfacher Zugang zum *Tetramethoxy-äthylen* (3) erschlossen<sup>1,8)</sup>. Im folgenden soll über Pyrolyse und Photolyse von 3 sowie über sein Verhalten gegen Wasser und Methanol berichtet werden.

Beim Erhitzen auf 165–170° ergab 3 2,2-Dimethoxy-propionsäure-methylester (6) und Dimethyloxalat (5), vgl. Tab. 1, Nr. 1. Die Isomerisierung von 3 zu 6 wurde NMR-spektroskopisch in Diphenyläther verfolgt (Nr. 2). Sie verläuft nach erster Ordnung mit einem *k*-Wert von  $4.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ . Diese Umwandlung ist ein Kohlenstoff-

Tab. 1. Produkte der Zersetzung von Tetramethoxy-äthylen (3)

Nr.	Art der Zersetzung	Temp.	Lösungs- mittel	% Ausb.*) an					
				5	6	7	8	9	CH <sub>4</sub>
1	Thermolyse	165–170°	—	17	25	—	—	—	+
2	Thermolyse	155°	Diphenyläther	31	49	—	...	—	...
3	Thermolyse	160°	Cyclohexan	35	24	8	7	4	+
4	Photolyse	40–50°	Cyclohexan	2	35	7	12	2	+
5	Photolyse	140°	Decalin	11	26	—	10	—	+

\*) Gaschromatographisch bestimmt,  $\pm 5\%$  relativ.

Analogon der Chapman-Umlagerung<sup>9)</sup> und entspricht der vermutlich radikalischen Umlagerung der Enoläther und Ketenacetale<sup>10)</sup>. Auch hier kann man als Startschritt die Homolyse einer Methyl-Sauerstoff-Bindung annehmen [Gl. (1)]. Das mesomerie-stabilisierte 4 liefert dann Dimethyloxalat (5) und ein weiteres Methylradikal<sup>11)</sup>.

Eine Käfig-Rekombination eines Methylradikals mit 4 zu 6 läßt sich, wie S. 1895 gezeigt wird, unter bestimmten Bedingungen ausschließen, nicht jedoch die Kombination eines freien Methylradikals mit 4. Wahrscheinlich greifen aber die Methylradikale das in höherer Konzentration vorhandene 3 in einer Kettenreaktion<sup>12)</sup> [Gl. (3)] an. In diesem Fall zeigt das Verhältnis von 5 zu 6, daß die kinetische Kette kurz ist<sup>13)</sup>. Die beim Erhitzen von 3 beobachtete Entwicklung von Methan deutet darauf hin, daß ein Teil der Methylradikale sich durch Wasserstoffabstraktion stabilisiert.

Die radikalische Natur des Zerfalls von 3 wird durch die Pyrolyse in Cyclohexan deutlich (s. Tab. 1, Nr. 3). Jetzt ist für die Methylradikale die Möglichkeit der Kettenübertragung [Gl. (4)] gegeben. Die entstandenen Cyclohexylradikale addieren sich ihrerseits an 3 unter Bildung von Dimethoxy-cyclohexyl-essigsäure-methylester (7) [Gl. (5)]. Das Ausbeuteverhältnis von 7 zu 6 zeigt, daß die Methylradikale wesentlich rascher mit 3 als mit dem Solvens reagieren. Als weiteres Produkt wurde Tetramethoxybernstensäure-dimethylester (8) erhalten, der einerseits nach Gl. (6) oder in der

<sup>8)</sup> D. M. Lemal, E. P. Gosselink und A. Ault, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 579.

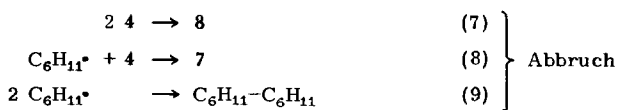
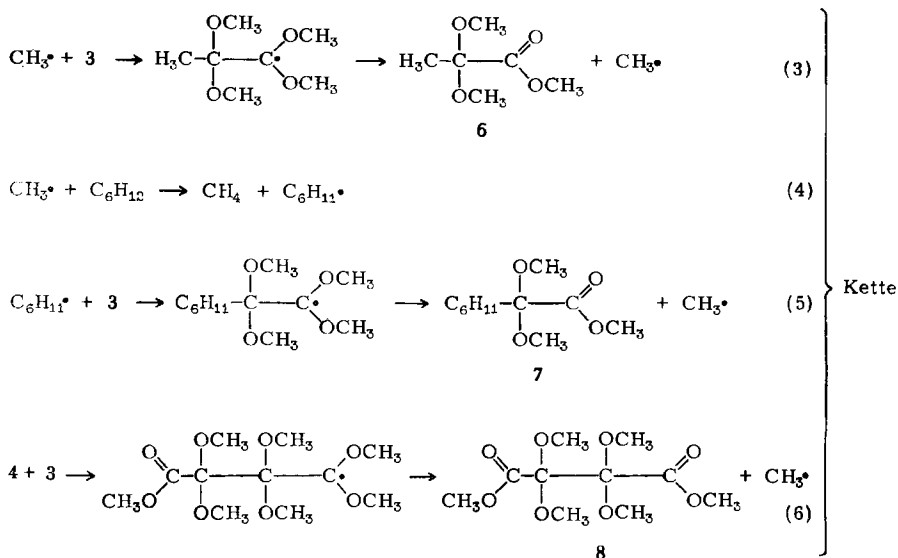
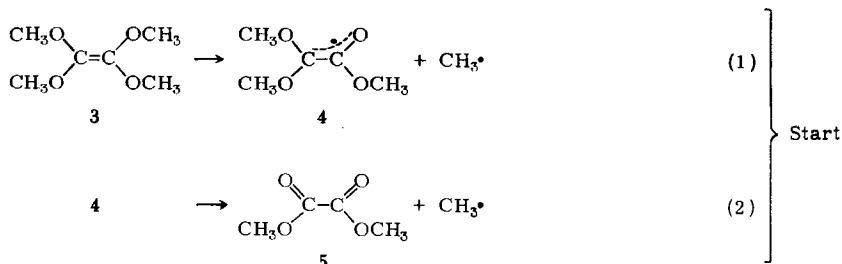
<sup>9)</sup> J. W. Schulenberg und S. Archer, *Org. Reactions* **14**, 1 (1965).

<sup>10)</sup> M. A. Spielman und C. W. Mortenson, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 666 (1939); S. M. McElvain und C. L. Stevens, ebenda **68**, 1917 (1946); K. B. Wiberg und B. I. Rowland, ebenda **77**, 1159 (1955).

<sup>11)</sup> Vgl. E. S. Huyser und D. T. Wang, *J. org. Chemistry* **29**, 2720 (1964) und frühere Arbeiten; L. P. Kuhn und C. Wellman, *J. org. Chemistry* **22**, 774 (1957); C. L. Aldridge, J. B. Zachry und E. A. Hunter, ebenda **27**, 47 (1962); D. Elad und R. D. Youssefyeh, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 2189.

<sup>12)</sup> E. S. Huyser, R. M. Kellog und D. T. Wang, *J. org. Chemistry* **30**, 4377 (1965).

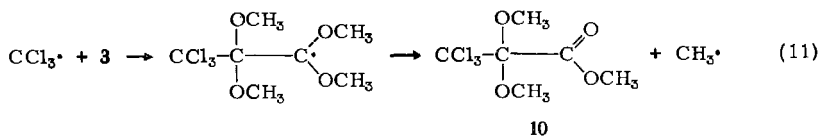
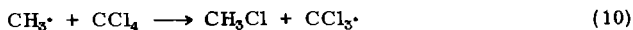
<sup>13)</sup> Vgl. E. S. Huyser und Z. Garcia, *J. org. Chemistry* **27**, 2716 (1962).



9

Abbruch-Reaktion (7) entstanden sein könnte. Die Bildung von Bicyclohexyl (9) weist auf die Abbruch-Reaktion (9) hin. Schließlich könnte auch ein Teil von 7 entsprechend Gl. (8) entstanden sein.

Erhitzte man 3 auf 140° in Tetrachlorkohlenstoff, so ließ sich nur 3.3.3-Trichlor-2.2-dimethoxy-propionsäure-methylester (10) zu 95% nachweisen. Seine Bildung ist durch die Kettenübertragung, Gl. (10) und (11), verständlich. Die Abwesenheit von Dime-thyloxalat lehrt, daß nun die kinetischen Ketten lang sind (> 25), denn die Addition eines Trichlormethyl-Radikals an 3 ist schon aus Polaritätsgründen begünstigt. Ferner



zeigt die Abwesenheit von **6**, daß es bei der oben diskutierten Reaktion wahrscheinlich nur nach Gl. (3) entsteht, **4** also nicht mit einem Methylradikal im Lösungsmittelkäfing zu **6** kombiniert, denn in diesem Falle hätte man **6** auch bei der Reaktion in  $\text{CCl}_4$  auffinden müssen. In der Reaktion mit Tetrachlorkohlenstoff unterscheidet sich **3** charakteristisch von Tetrakis-dimethylamino-äthylen<sup>14)</sup> und von Bis-[1.3-di- $\alpha$ -naphthyl-imidazolidinyliden-(2)]<sup>15)</sup>, die jeweils von Tetrachlorkohlenstoff zum entsprechenden Dikation oxydiert werden.

Beim *Belichten* in Cyclohexan ergab **3** die gleichen Produkte (s. Tab. 1, Nr. 4) wie bei der Thermolyse im selben Solvens. Die Homolyse des Tetramethoxy-äthylens läßt sich also auch durch Licht erreichen<sup>16)</sup>. Auffallend ist jedoch die geringe Ausbeute an Dimethyloxalat (**5**). Zunächst vermuteten wir, daß die Reaktionswege (2) bzw. (7) und (8) einen unterschiedlichen Temperaturkoeffizienten aufweisen. Wir belichteten deswegen **3** in Decalin bei 140°, also einer Temperatur, bei der die thermische Umwandlung von **3** noch recht langsam abläuft. Wie Nr. 5 aus Tab. 1 zeigt, erzielte man damit eine gesteigerte Ausbeute an **5**, die jedoch die der reinen Thermolyse nicht erreicht. Dies wird durch die Beobachtung verständlich, daß **5** seinerseits photolabil ist, da es bei 24stdg. Belichten in Cyclohexan bei 40–50° oder in Decalin bei 140° zu ca. 80% verschwindet. Deshalb ist der Schluß gerechtfertigt, daß Thermolyse und Photolyse von **3** gleichartig verlaufen.

Während Tetracyan-äthylen leicht von *Nucleophilen* angegriffen wird, ist Tetramethoxy-äthylen z. B. gegenüber Triäthylamin stabil. Andererseits reagiert **3** sofort mit *Elektrophilen* aller Art: Zur Hydrolyse von **3** reicht schon die Protonenkonzentration des Wassers aus. **3** steht demnach hierin den Ketenacetalen<sup>17)</sup> und Enaminen<sup>18)</sup> näher als den Enoläthern und ist weitaus hydrolyseempfindlicher als das Tetrakis-dimethylamino-äthylen, das erst auf Zugabe von Salzsäure hydrolysiert<sup>19)</sup>. Beim Versetzen von **3** mit wäßrigem Äther erhielt man 55% **11** und 33% **12**. Somit ist auch das bei der Hydrolyse freiwerdende Methanol sauer genug, um sich an **3** zu addieren. Erwartungsgemäß liefert die Umsetzung von **3** mit Methanol als einziges isoliertes Produkt **12** (68%). Dagegen reagiert tert.-Butylalkohol unter diesen Bedingungen nicht nennenswert mit **3**.

14) N. Wiberg und J. W. Buchler, Chem. Ber. **96**, 3223 (1963); W. Carpenter, J. org. Chemistry **30**, 3082 (1965).

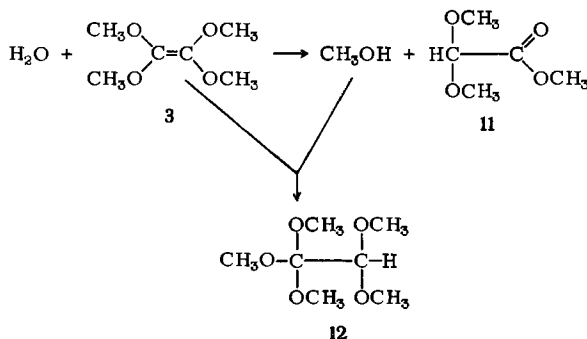
15) H. W. Wanzlick und F. Esser, Angew. Chem. **76**, 614 (1964).

16) Vgl. W. Kirmse und M. Buschhoff, Angew. Chem. **77**, 681 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 692 (1965).

17) S. M. McElvain, Chem. Reviews **45**, 453 (1949).

18) S. Szmuskovicz, Advances Org. Chem. **4**, 1 (1963).

19) N. Wiberg und J. W. Buchler, Z. Naturforsch. **19b**, 9 (1964).



Herrn Dozent Dr. Ch. Rüchardt, München, danken wir für anregende Diskussionen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung.

## Beschreibung der Versuche<sup>20)</sup>

### Thermisches Verhalten von Tetramethoxy-äthylen (3)

1. *Erhitzen in Substanz:* 2.03 g (13.7 mMol) **3**<sup>1)</sup> wurden in einem Bombenrohr von 40 ccm Inhalt 120 Stdn. auf 165–170° erhitzt. Nach Öffnen des in flüss. Stickstoff gekühlten Bombenrohres wurden die beim Auftauen entstehenden Gase in einem Luftballon aufgefangen. Deren gaschromatographische Untersuchung (Perkin-Elmer Fraktometer 116 E, 2 m Säule mit Molekularsieb A5, 49°, 60 ccm H<sub>2</sub>/Min.) zeigte die Anwesenheit von *Methan*. Im Thermolyserückstand wurden **5** und **6** mit Brombenzol als innerem Standard gaschromatographisch (Wilkins Aerograph A90P, 1.5 m Säule mit Apiezon L, 100°, 60 ccm He/Min.) bestimmt (s. Tab. 1). Nach gaschromatographischer Abtrennung (Wilkins Aerograph A90P, 6 m Säule mit Siliconummi SE-30, 170°, 200 ccm He/Min.) war *Dimethyloxalat* (**5**) mit authent. Material im IR-Spektrum, Schmp. und Misch-Schmp. von 54° identisch. *2,2-Dimethoxy-propionsäuremethylester* (**6**) zeigte das gleiche IR-Spektrum wie ein Vergleichspräparat<sup>21)</sup>.

2. *Erhitzen in Diphenyläther:* Von einer Lösung von 667 mg (4.50 mMol) **3** und 335 mg (1.13 mMol) Octamethylcyclotetrasiloxan als innerem Standard in 3 ccm absol. Diphenyläther wurden 0.6 ccm in einem zugeschmolzenen Kernresonanz-Röhrchen 15 Tage auf 155° erhitzt. Die in regelmäßigen Abständen aufgenommenen Kernresonanzspektren zeigten die Zunahme der Signale bei 1.12 δ und 2.95 δ der Methyl- und Äther-Gruppen von **6**. Aus der Zeitabhängigkeit der Signale errechnet sich eine Geschwindigkeitskonstante von  $4.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-6} \text{ sec}^{-1}$ . Nach 200 Stdn. veränderten sich die Spektren nicht weiter. Das Signal von **3** bei 3.27 δ war verschwunden, dagegen fand sich bei 3.32 δ das Signal des Dimethyloxalats (**5**). Aus dem Spektrum ergab sich die Ausbeute an **5** und **6** zu 35 und 45%; aus dem Gaschromatogramm (wie unter 1.) zu 31 und 49%. **5** wurde wie unter 1. abgetrennt und identifiziert.

3. *Erhitzen in Cyclohexan:* Eine Lösung von 0.21 g (1.4 mMol) **3** in 1 ccm absol. Cyclohexan wurde 90 Stdn. in einem Bombenrohr von 40 ccm auf 160–165° erhitzt. Unter den entstandenen Gasen wurde wie unter 1. *Methan* nachgewiesen. Die Produkte in Lösung wurden mit Brombenzol als innerem Standard gaschromatographisch bestimmt, s. Tab. I (**5**: Wilkins Aerograph A90P, 1.5 m Säule mit Apiezon L, 100°, 60 ccm He/Min.; **6**, **7**, **8**, **9**: 6 m Säule mit Siliconummi SE-30, 170°, 200 ccm He/Min.).

<sup>20)</sup> Alle Versuche mit **3** wurden unter trockenem Reinststickstoff vorgenommen. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

<sup>21)</sup> J. W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1942, 520.

4. Erhitzen in Tetrachlorkohlenstoff: 2.0 g (13 mMol) **3** wurden in 4.0 g (26 mMol) Tetrachlorkohlenstoff 18 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Danach zeigte ein Gaschromatogramm (Perkin-Elmer Fraktometer F6, 2 m Säule mit Siliconfett, 115°, nach 6 Min. mit 10°/Min. auf 190°, 30 ccm N<sub>2</sub>/Min.) erst 50-proz. Umsatz an. Deswegen wurde weitere 16 Stdn. in einem Bombenrohr auf 140° erhitzt, wonach sich im Gaschromatogramm 95% 3.3.3-Trichlor-2.2-dimethoxypropionsäure-methylester (**10**) nachweisen ließen. Bei der Destillation fielen 2.0 g (59%) **10** vom Sdp.<sub>0.01</sub> 72° an, die zur Analyse über 175 g Silicagel mit CCl<sub>4</sub>/Äther-Gemischen chromatographiert und erneut destilliert wurden.

C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (251.5) Ber. C 28.65 H 3.61 Cl 42.29 Gef. C 28.89 H 3.68 Cl 42.55

#### Belichten von Tetramethoxy-äthylene (**3**)

5. In Cyclohexan: 0.98 g (6.6 mMol) **3** in 15 ccm absol. Cyclohexan wurden unter magnetischem Rühren in einer 100-ccm-Quarzflasche aus 2 cm Abstand mit dem Quecksilber-Hochdruckbrenner S 81 der Quarzlampen GmbH Hanau für 24 Stdn. bestrahlt. Brenner und unterer Teil der Flasche wurden durch einen Luftstrom, der obere Teil der Flasche mit Wasser durch Calorex-Schläuche gekühlt. Dabei variierte die Temperatur in der Lösung von 40–50°. Die Gasentwicklung (68 ccm reduziertes Vol.) wurde über ein Trockenrohr (KOH sowie CaCl<sub>2</sub>) in einer Bürette (gesätt. NaCl-Lösung) verfolgt. Die Produkte in Lösung wurden wie unter 3. bestimmt, s. Tab. 1.

Präparativer Ansatz: 7.10 g (48 mMol) **3** in 50 ccm absol. Cyclohexan wurden 48 Stdn. wie oben bestrahlt. In den in der Bürette aufgefangenen Gasen ließen sich gaschromatographisch Methan (Perkin-Elmer Fraktometer 116, 2 m Säule mit Molekularsieb A5, 36°, 90 ccm He/Min.) und Spuren Äthan (1 m Kieselgel und 1 m Kieselgel mit 3% Di-2-äthylhexyl-sebacinat, 39°, 70 ccm He/Min.) nachweisen. Aus der flüssigen Phase wurde das Lösungsmittel abdestilliert, in dem sich gaschromatographisch (Perkin-Elmer Fraktometer F6, 2 m Säule mit Hendecanol und Siliconöl, 75°, 30 ccm N<sub>2</sub>/Min.) eine Zunahme des Methylcyclohexan-Gehaltes feststellen ließ.

Ein Teil des Rückstandes wurde gaschromatographisch (Wilkens Aerograph A90P, 6 m Säule mit Silicongummi SE-30, 170°, 200 ccm He/Min.) getrennt. In der Reihenfolge der Elution erschienen Dimethyloxalat (**5**), Dimethoxyessigsäure-methylester (**11**), 2.2-Dimethoxypropionsäure-methylester (**6**), Trimethoxyessigsäure-methylester, Bicyclohexyl (**9**), Dimethoxycyclohexyl-essigsäure-methylester (**7**) und Tetramethoxybernsteinsäure-dimethylester (**8**). Davon wurden **5**, **11** und Trimethoxyessigsäure-methylester nur durch Vergleich der Retentionszeit mit authent. Material<sup>1,22)</sup> wahrscheinlich gemacht. **6** und **9** wurden abgetrennt und anhand des IR-Spektrums mit Vergleichspräparaten<sup>21,23)</sup> identifiziert. **7** und **8** waren unter diesen Bedingungen nicht restlos zu trennen.

Deshalb engte man den Rest des Ansatzes bei 80°/6 Torr ein und chromatographierte den öligen kristallinen Rückstand (ca. 1 g) an 100 g Kieselgel mit CCl<sub>4</sub>/Äther-Gemischen.

**7** wurde zur Analyse noch einmal wie oben gaschromatographisch gereinigt: farbl. Flüssigkeit vom Sdp.<sub>0.4</sub> 73°. IR: 1750/cm; NMR: Zwei Singl. bei 6.20 und 6.81 τ, zwei breite Multipl. zwischen 8.0 und 9.5 τ, wie 3 : 6 : 11.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (216.3) Ber. C 61.09 H 9.32 3 OCH<sub>3</sub> 43.05 Gef. C 61.30 H 9.50 OCH<sub>3</sub> 43.05

**8** fiel nach dem Umkristallisieren aus Äther in farbl. Kristallen vom Schmp. 95° an: IR: 1755/cm; NMR: Zwei Singl. bei 6.31 und 6.67 τ wie 1 : 2.

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub> (266.3) Ber. C 45.11 H 6.82 6 OCH<sub>3</sub> 69.94 Gef. C 45.06 H 6.87 OCH<sub>3</sub> 69.93  
Mol.-Gew. 265.5 (osmometr. in 1.2-Dichlor-äthan)

<sup>22)</sup> R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **77**, 1024 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 977 (1965).

<sup>23)</sup> I. Goodman, J. chem. Soc. [London] **1951**, 1371.

6. In *Decalin*: 1.88 g (12.7 mMol) **3** in 20 ccm absol. *Decalin* wurden in einer 100-ccm-Quarzflasche aus 2 cm Abstand wie unter 5. bestrahlt. Dabei war die Flasche mit dem Durchführungsrohr eines Rotationsverdampfers (W. Büchi, Glasapparatefabrik, Flawil) verbunden und rotierte teilweise in einem Ölbad von 140°. Das Durchführungsrohr war mittels eines Hahnes und eines Bunsenventils gegen Luftzutritt verschlossen. Nach 24stdg. Bestrahlung wurde die Lösung mit Brombenzol als innerem Standard wie unter 5. gaschromatographisch analysiert, s. Tab. 1.

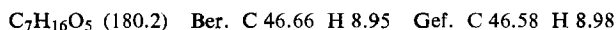
#### Lichtbeständigkeit von Dimethyloxalat (**5**)

7. In *Cyclohexan* bei 40°: 0.35 g (3.0 mMol) **5** wurden in 20 ccm absol. *Cyclohexan* wie unter 5. bestrahlt. Unter den entwickelten Gasen ließen sich wie unter 5. *Methan* neben *Kohlendioxyd* nachweisen. In der flüssigen Phase waren nur noch 20% **5** vorhanden. Daneben ließen sich 8% *Bicyclohexyl* (**9**) feststellen.

8. In *Decalin* bei 140°: 0.67 g (5.7 mMol) **5** wurden in 20 ccm *Decalin* wie unter 6. bestrahlt. Danach waren gaschromatographisch nur noch 18% **5** festzustellen.

#### Reaktion von Tetramethoxy-äthylen (**3**) mit schwachen Säuren

9. Mit *Methanol*: 0.99 g (6.7 mMol) **3** wurden in 1 ccm (0.79 g = 25 mMol) *Methanol* 16 Stdn. auf 50° erwärmt. Bei der Destillation gingen bei 85°/25 Torr 0.82 g (68%) farbloses *Pentamethoxy-äthan* (**12**) über. NMR: Singulets bei 5.90, 6.62 und 6.72  $\tau$ , wie 1 : 6 : 9.



10. Mit *Wasser*: Man ließ 0.48 g (3.2 mMol) **3** in 2 ccm mit *Wasser* gesätt. Äther 16 Stdn. bei Raumtemp. stehen. Nach Abdestillieren des Äthers waren gaschromatographisch (Bedingungen wie unter 4.) 55% *Dimethoxyessigsäure-methylester* (**11**) und 33% *Pentamethoxy-äthan* (**12**) durch Vergleich der Retentionszeit mit authent. Material nachweisbar.

[576/65]