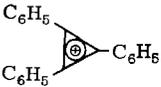
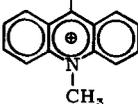
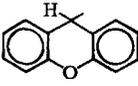
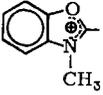
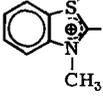
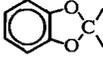
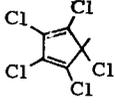


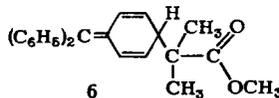
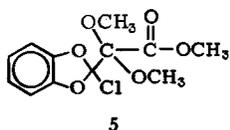
R	X	Lösungs- mittel	Temp.	% Ausb.	NMR-Spektrum (τ) Ester- Methoxyl	Äther- Methoxyl
	Br^\ominus	Acetonitril	20°	83	6.60	6.76
	Br^\ominus	Acetonitril	20°	62	6.24	6.77
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{N}^\oplus$	Cl^\ominus	Äther	35°	89	6.32	6.43
	J^\ominus	Acetonitril	20°	88	6.50	6.72
	Cl	Acetonitril	20°	81	6.55	6.77
	J^\ominus	Acetonitril	80°	89	6.49	6.59; 6.61
	J^\ominus	—	100°	75	6.54	6.62
	Cl_2	—	120°	42	6.13	6.61
$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_2-$	Cl	—	80°	48	6.24	6.77
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{S}-\text{CH}_2-$	Cl	—	120°	80	6.27	6.77
$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$	Cl	Acetonitril	80°	30	6.83	6.68
	Cl	—	20°	85	6.34	6.46
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Br	—	150°	51	6.52	6.72
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}-$	Cl	—	140°	67	6.34	6.61

Der letzte Fall ist verwirklicht, wenn **1** mit Triphenylcyclopropenylium- oder Tropylium-bromid umgesetzt wird, wobei in stürmischer Reaktion **3a** bzw. **3b** gebildet werden. Ein elektrophiler Angriff derartiger Verbindungen auf ungesättigte Systeme ist bekannt^{5,6}. Dies gilt gleichermaßen für Diazoniumionen⁷: So kuppelte **1** exotherm mit einer ätherischen Suspension von Benzoldiazonium-chlorid zu **3c**.

Mit *N*-Methyl-acridinium-jodid reagiert **1** schon bei Raumtemperatur glatt, was auch für 9-Chlor-xanthen gilt. Die einfachen Protonenresonanzspektren von **3d** und **3e** machen eine Verknüpfung dieser vinylogenen Imonium- und Oxonium-Salze mit der 9-Stellung an die Tetramethoxy-äthylene-Molekel wahrscheinlich. Pyrylium- und Pyridinium-Salze reagierten unter den gleichen Bedingungen nicht mit **1**.

9-Chlor-xanthen setzt sich unter starker Wärmetönung mit **1** um. Entsprechend heftiger war die Reaktion von **1** mit Xanthylium-perchlorat. In diesem Fall ist aber die Weiterreaktion **2** → **3** unterbunden, da das Perchlorat-Anion nicht als Nucleophil fungiert. **3e** entsteht dann erst bei der Hydrolyse und nur in 25-proz. Ausbeute. In Abwesenheit eines Nucleophils sollte eine kationische Polymerisation von **1** möglich sein, die wir bisher aber nicht beobachtet haben.

Die Umsetzung von **1** mit *N*-Methyl-benzoxazolium- und *N*-Methyl-benzthiazolium-jodid zu **3f** und **3g** bedurfte schon höherer Temperaturen. Offensichtlich ist die positive Partiaalladung am Kohlenstoff, an dem das ambidente System bevorzugt angegriffen wird⁴, nicht mehr so stark ausgeprägt. Im *N,N'*-Dimethyl-benzimidazolium-jodid dürfte die positive Ladung ganz am Stickstoff lokalisiert sein. Dies erklärt, daß letzteres nicht als Elektrophil gegenüber **1** in Erscheinung trat. Dagegen reagierte 2.2-Dichlor-4.5-benzo-1.3-dioxolan bei höherer Temperatur gleich zweifach mit **1** zu **3h**. Da die Ausbeute nur 42% betrug, könnte auch das einfache Alkylierungsprodukt **5** unter den Produkten vorgelegen haben, doch wird **5** als α -Halogen-äther⁸ bei der Aufarbeitung leicht abgewandelt. Methyl-chlormethyl-äther, der sich unter Quecksilberchlorid-Katalyse glatt an Olefine addiert⁹, reagierte bei 80° mit **1** zu **3i**. Ganz analog verhält sich der Chlormethyl-äthyl-thioäther.



Folgend in der Reihe abnehmenden Carbonium-Ionen-Charakters wäre das Tritylchlorid zu nennen, das bei 80° **1** zu **3k** alkylierte. Dimethylketen-dimethylacetal lieferte mit Tritylchlorid kein analoges Produkt¹⁰. In Gegenwart von Quecksilberchlorid

⁵ B. Föhlich und P. Bürgle, *Angew. Chem.* **76**, 784 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 699 (1964); *Tetrahedron Letters* [London] **1965**, 2661.

⁶ W. v. E. Doering in *Theoretical Organic Chemistry*, S. 35, Butterworths Scientific Publ., London 1959.

⁷ H. Marxmeier und E. Pfeil, *Liebigs Ann. Chem.* **678**, 28 (1964); M. Seefelder und H. Eilingsfeld, *Angew. Chem.* **75**, 724 (1963); S. M. McElvain, *Chem. Reviews* **45**, 453 (1949).

⁸ H. Groß und E. Höft, *Z. Chem.* **4**, 401 (1964).

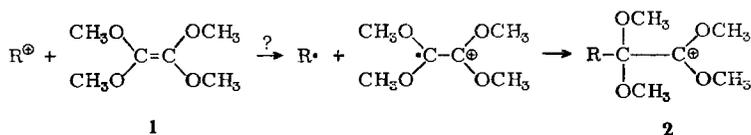
⁹ F. Straus und W. Thiel, *Liebigs Ann. Chem.* **525**, 151 (1936).

¹⁰ S. M. McElvain und C. L. Aldridge, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 3987 (1953).

entstand dagegen **6**^{10,11}). Für das mit **1** erhaltene Produkt wurde jedoch die Struktur **3k** durch das Protonenresonanzspektrum gesichert.

Ungewöhnlich ist die Reaktivität des doppelt allyl-aktivierten Halogenids im Hexachlorcyclopentadien, das mit **1** keine Diels-Alder-Addition einging, sondern schon bei Raumtemperatur exotherm **3l** lieferte¹²). Um Benzylbromid dem Reaktionsschema entsprechend umzusetzen, mußten Temperaturen von 140° und längere Reaktionszeiten angewandt werden. Benzylchlorid reagierte überhaupt nicht mehr in diesem Sinne. Ebenso wenig ließen sich *n*-Butyljodid oder Phenacylbromid als typische S_N2-Substrate mit **1** zu Derivaten des Dimethoxy-essigsäure-methylesters umsetzen. Daraus folgt, daß Tetramethoxy-äthylen nicht dazu in der Lage ist, aus anderen Verbindungen selbst nucleophil eine Gruppe zu verdrängen. Dagegen wird es leicht von Elektrophilen, also nach S_N1, angegriffen. Dies geschieht umso leichter, je stärker der δ⁺-Charakter des Alkylhalogenids ausgeprägt ist. Dies sei noch einmal am Beispiel Benzylchlorid/Benzoylchlorid verdeutlicht. Während Benzoylchlorid bei 120–140° Tetramethoxy-äthylen in 67-proz. Ausbeute acyliert, geht Benzylchlorid, das nur ein sehr schwaches δ⁺-Zentrum aufweist, keine analoge Reaktion ein.

Die Alternative der generellen Alkylierung von Tetramethoxy-äthylen in einer Radikalketten-Reaktion, wie etwa bei der Reaktion zwischen **1** und Tetrachlorkohlenstoff¹⁾, erscheint angesichts der wesentlich milderen Reaktionsbedingungen und der markanten Abhängigkeit vom δ⁺-Charakter der Alkylhalogenide wenig wahrscheinlich. Dagegen besteht noch die Möglichkeit, daß ein in einer S_N1-Reaktion gebildetes Alkylation des Tetramethoxy-äthylen zunächst oxydiert — vgl. etwa die Oxydation von Tetramethyl-*p*-phenyldiamin mit Tropylium-Ionen¹³⁾. Die neue Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung würde dann durch Kombination des Radikalpaares geknüpft. Dieser Mechanismus läßt sich erst dann ausschließen, wenn das Redox-Potential des Tetramethoxy-äthylens bekannt ist.



Die erhaltenen α-substituierten Dimethoxyessigsäure-methylester sind Derivate der Brenztraubensäure. Am Beispiel **3k** ließ sich zeigen, daß durch 3stdg. Erhitzen mit Eisessig/Schwefelsäure die zugrundeliegende α-Ketosäure, die Triphenylbrenztraubensäure, in 88-proz. Ausbeute gewonnen werden kann.

Alle erhaltenen Derivate **3** absorbieren im IR bei 1740–1765/cm. Im Protonenresonanzspektrum geben die Äther-Methoxyl-Gruppen wie beim Dimethoxyessigsäure-methylester selbst ein Signal bei 6.6–6.8 τ. Wenn stark elektronenziehende Gruppen vorhanden sind (**3c**, **3l**), erscheinen die Äther-Methoxyl-Signale bei tieferem Feld. Die Ester-Methoxyl-Protonen liegen beim Dimethoxyessigsäure-methylester bei 6.29 τ. In diesem Bereich erscheinen sie auch bei den aliphatisch substituierten Derivaten von

¹¹⁾ R. Heck, P. S. Magee und S. Winstein, *Tetrahedron Letters* [London] **1964**, 2033.

¹²⁾ Bearbeitet von H. Häuser.

¹³⁾ A. Ledwith und M. Sambhi, *Chem. Comm.* **1965**, 64.

3. β -Phenylsubstituenten verschieben das Signal zunehmend zu höherem Feld, im Falle von **3k** sogar über das Signal der Äther-Methoxyl-Protonen hinaus. Die Produkte **3f** und **3g** verhalten sich ähnlich. Während die Verschiebung zu höherem Feld auf eine Lagerung der Methoxyl-Gruppe oberhalb der Aromaten-Ebene hinweist, könnte die geringfügige Verschiebung der Ester-Methoxyl-Protonen in **3h** zu niederem Feld auf eine andere sterische Anordnung zurückzuführen sein.

Wir danken Herrn Professor Dr. G. Wittig und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Untersuchung. Der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik sowie der Shell Nederland Chemie danken wir für die Überlassung von Chemikalien.

Beschreibung der Versuche¹⁴⁾

Alkylierung von Tetramethoxy-äthylen (I)

1. Mit *Triphenylcyclopropenylum-bromid*: Zu 0.86 g (5.8 mMol) **1**¹⁵⁾ in 2 ccm absol. Acetonitril wurden portionsweise 0.97 g (2.8 mMol) *Triphenylcyclopropenylum-bromid*¹⁶⁾ gegeben, wobei sich in heftiger Reaktion farblose Kristalle abschieden. Nach kurzem Erwärmen auf 50° wurden 1.00 g roher *Dimethoxy-triphenylcyclopropenyl-essigsäure-methylester* (**3a**) vom Schmp. 140–141° abfiltriert. Aus Methanol: 0.93 g (83%) reines **3a** vom Schmp. 141 bis 142°.

C₂₆H₂₄O₄ (400.5) Ber. C 77.98 H 6.04 3OCH₃ 23.25 Gef. C 78.08 H 6.21 OCH₃ 23.23

2. Mit *Tropylium-bromid*: Zu 1.36 g (9.2 mMol) **1** in 5 ccm absol. Acetonitril wurden portionsweise 1.45 g (8.5 mMol) *Tropylium-bromid*¹⁷⁾ gegeben. Nach 1/2 stdg. Erwärmen auf 60° wurde das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand i. Vak. destilliert. Bei 80°/10⁻³ Torr gingen 1.18 g (62%) farbloser *Dimethoxy-[cycloheptatrien-(1.3.5)-yl-(7)]-essigsäure-methylester* (**3b**) über, der zur Analyse noch einmal destilliert wurde.

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 3OCH₃ 41.52 Gef. C 64.20 H 6.93 OCH₃ 41.44

3. Mit *Benzoldiazonium-chlorid*: Eine Lösung von 1.41 g (9.6 mMol) **1** in 10 ccm absol. Äther wurde zu einer Suspension von 1.15 g (8.2 mMol) *Benzoldiazonium-chlorid* in 10 ccm des gleichen Solvens getropft. Die Reaktion setzte unter Erwärmung und Orange-Färbung ein und wurde durch 1 stdg. Erhitzen unter Rückfluß vervollständigt. Nach Filtrieren und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man durch Chromatographie über 200 g Silicagel mit CCl₄/Äther-Gemischen 1.74 g (89%) *Benzolazo-dimethoxy-essigsäure-methylester* (**3c**) als orange-farbenes Öl, das zur Analyse bei 95–100°/10⁻³ Torr destilliert wurde. λ_{\max} 275 nm (log ϵ 3.8), 420 nm (2.2) in Äthanol.

C₁₁H₁₄N₂O₄ (238.2) Ber. C 55.46 H 5.92 3OCH₃ 39.08 Gef. C 55.62 H 5.85 OCH₃ 38.92

4. Mit *N-Methyl-acridinium-jodid*: Zu 1.55 g (10.5 mMol) **1** in 5 ccm absol. Acetonitril wurden 2.7 g (8.4 mMol) *N-Methyl-acridinium-jodid*¹⁸⁾ gegeben. Nach Abklingen der Reaktionswärme wurde noch eine Stde. auf 60° erhitzt. Durch Abkühlen auf –78° fielen 2.67 g des rohen *Dimethoxy-[N-methyl-dihydroacridinyl-(9)]-essigsäure-methylesters* (**3d**) aus, der aus Acetonitril umkristallisiert wurde: 2.42 g (88%) farbloses **3d** vom Schmp. 157°.

C₁₉H₂₁NO₄ (327.4) Ber. C 69.71 H 6.47 3OCH₃ 28.44 Gef. C 69.49 H 6.69 OCH₃ 28.74

¹⁴⁾ Alle Versuche mit **1** wurden unter trockenem Reinststickstoff vorgenommen. Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

¹⁵⁾ R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron* [London] **21**, 891 (1965).

¹⁶⁾ R. Breslow und H. W. Chang, *J. Amer. chem. Soc.* **83**, 2367 (1961).

¹⁷⁾ W. v. E. Doering und L. H. Knox, *J. Amer. chem. Soc.* **76**, 3203 (1954).

¹⁸⁾ M. Freund und G. Bode, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 1746 (1909).

5. Mit 9-Chlor-xanthen: Bei der portionsweisen Zugabe von 1.75 g (8.1 mMol) 9-Chlor-xanthen¹⁹⁾ zu einer Lösung von 1.36 g (9.2 mMol) **1** in 5 ccm absol. Acetonitril fand eine heftige Reaktion statt. Nach 1stdg. Erwärmen auf 60° wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Beim Anreiben des Rückstandes mit Petroläther erhielt man 2.06 g (81%) Dimethoxy-xanthyl-essigsäure-methylester (**3e**) vom Schmp. 92–94°. Aus Petroläther (60–70°) Schmp. 101–102°.

C₁₈H₁₈O₅ (314.3) Ber. C 68.78 H 5.77 3OCH₃ 29.62 Gef. C 68.67 H 5.82 OCH₃ 29.42

6. Mit Xanthylium-perchlorat: Zu einer Lösung von 0.67 g (4.5 mMol) **1** in 2 ccm Acetonitril wurden portionsweise 0.91 g (3.5 mMol) Xanthylium-perchlorat²⁰⁾ gegeben. Nach der heftigen Reaktion wurde noch kurz auf 60° erwärmt und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Das zurückbleibende rote Öl blieb einige Tage an der Luft stehen und wurde dann viermal mit Petroläther (60–70°) ausgekocht. Aus dem Petroläther erhielt man durch Einengen und Abkühlen 0.28 g (25%) **3e** vom Schmp. 100°.

7. Mit N-Methyl-benzoxazolium-jodid: Eine Lösung von 1.13 g (7.6 mMol) **1** und 1.56 g (6.0 mMol) N-Methyl-benzoxazolium-jodid²¹⁾ in 3 ccm absol. Acetonitril wurde 5 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus 5 ccm Methanol kristallisiert (–78°). Durch nochmaliges Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 1.44 g (89%) Dimethoxy-[N-methyl-benzoxazoliny]-(2)]-essigsäure-methylester (**3f**) vom Schmp. 83–84°.

C₁₃H₁₇NO₅ (267.3) Ber. N 5.24 3OCH₃ 34.84 Gef. N 5.30 OCH₃ 35.03

8. Mit N-Methyl-benzthiazolium-jodid: 1.80 g (12.2 mMol) **1** und 2.77 g (10 mMol) N-Methyl-benzthiazolium-jodid²²⁾ wurden 12 Stdn. auf 100° erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde durch Zugabe von Methanol kristallisiert und noch einmal aus diesem Solvens umkristallisiert: 2.10 g (75%) Dimethoxy-[N-methyl-benzthiazoliny]-(2)]-essigsäure-methylester (**3g**) vom Schmp. 88–89°.

C₁₃H₁₇NO₄S (283.4) Ber. C 55.10 H 6.05 3OCH₃ 32.86 Gef. C 55.21 H 6.25 OCH₃ 32.88

9. Mit Brenzcatechin-dichlormethylenäther: 1.33 g (9.0 mMol) **1** und 0.82 g (4.3 mMol) Brenzcatechin-dichlormethylenäther²³⁾ wurden über Nacht auf 120° erwärmt. Die Reaktionsmischung lieferte nach dem Versetzen mit Äther 0.66 g *a.a.a'.a'-Tetramethoxy-β.β-[o-phenylen-dioxy]-glutarsäure-dimethylester* (**3h**). Durch Chromatographie der Mutterlauge an 100 g Silicagel wurden weitere 0.1 g erhalten. Nach Umkristallisieren aus Methanol erhielt man 42% **3h** vom Schmp. 140–141°.

C₁₇H₂₂O₁₀ (386.4) Ber. C 52.85 H 5.74 6OCH₃ 48.19 Gef. C 52.90 H 5.75 OCH₃ 48.45

10. Mit Methyl-chlormethyl-äther: 1.75 g (11.8 mMol) **1** und 0.825 ccm = 0.885 g (11.0 mMol) Methyl-chlormethyl-äther²⁴⁾ wurden 5 Stdn. auf 80° erwärmt. Bei der Destillation fing man die Fraktion 60–82°/6 Torr auf (1.45 g), die nach erneuter Destillation 0.95 g (48%) gaschromatographisch reinen 2.2.3-Trimethoxy-propionsäure-methylester (**3i**) vom Sdp._{0.1} 56° ergab.

C₇H₁₄O₅ (178.2) Ber. C 47.18 H 7.92 4OCH₃ 69.67 Gef. C 47.21 H 7.88 OCH₃ 69.40

19) F. G. Kny-Jones und A. M. Ward, J. chem. Soc. [London] **1930**, 535.

20) K. A. Hofmann, R. Roth, K. Höbold und A. Metzler, Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 2624 (1910).

21) L. M. Clark, J. chem. Soc. [London] **1926**, 232.

22) A. W. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 8 (1880).

23) G. Barger, J. chem. Soc. [London] **93**, 563 (1908).

24) Organic Syntheses, 2. Aufl., Coll. Vol. **1**, 377.

11. Mit *Chlormethyl-äthyl-sulfid*: 1.49 g (10.0 mMol) **1** und 1.05 g (9.5 mMol) *Chlormethyl-äthyl-sulfid*²⁵⁾ wurden 24 Stdn. auf 120° erhitzt. Durch zweimalige Destillation erhielt man 1.59 g (80%) farblosen *2,2-Dimethoxy-3-äthylmercapto-propionsäure-methylester (3j)* vom Sdp._{0.5} 65–70°.

C₈H₁₆O₄S (208.3) Ber. C 46.13 H 7.74 S 15.40 Gef. C 46.09 H 7.62 S 15.26

12. Mit *Triphenylchlormethan*: 1.25 g (8.4 mMol) **1** wurden mit einer Lösung von 2.07 g (7.4 mMol) *Triphenylchlormethan* in 10 ccm absol. Acetonitril 5 Stdn. auf 80° erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde an 300 g Silicagel mit Tetrachlorkohlenstoff/Äther-Gemischen chromatographiert. Dabei erhielt man nach Umkristallisieren aus Methanol 0.84 g (30%) *2,2-Dimethoxy-3,3,3-triphenyl-propionsäure-methylester (3k)* vom Schmp. 118°.

C₂₄H₂₄O₄ (376.5) Ber. C 76.57 H 6.43 3 OCH₃ 24.73 Gef. C 76.40 H 6.53 OCH₃ 24.76

Verseifung des 2,2-Dimethoxy-3,3,3-triphenyl-propionsäure-methylesters (3k): Eine Lösung von 0.61 g (1.6 mMol) **3k** in 20 ccm Eisessig und 10 ccm halbkonz. Schwefelsäure wurde 3 Stdn. bei 100° gerührt. Nach Eingießen in die berechnete Menge eiskalter Natronlauge wurde mit verd. Schwefelsäure eben angesäuert und zweimal mit je 100 ccm Äther extrahiert. Die ätherische Phase lieferte nach dem Trocknen über Natriumsulfat *Triphenylbrenztraubensäure*, aus Cyclohexan 0.45 g (88%) vom Schmp. 162–163°.

C₂₁H₁₆O₃ (316.3) Ber. C 79.73 H 5.10 Gef. C 80.05 H 5.23

13. Mit *Hexachlorcyclopentadien*: 0.70 g (4.7 mMol) **1** und 1.28 g (4.7 mMol) *Hexachlorcyclopentadien* ließ man über Nacht stehen. Die schwarze Masse wurde wie unter 12. aufgearbeitet und ergab 1.48 g (85%) *Dimethoxy-[pentachlorcyclopentadienyl-(2,4)]-essigsäure-methylester (3l)* vom Schmp. 78°.

C₁₀H₉Cl₅O₄ (370.5) Ber. C 32.42 H 2.45 Cl 47.68 Gef. C 32.29 H 2.54 Cl 47.81

14. Mit *Benzylbromid*: 2.23 g (15 mMol) **1** und 2.40 g (14 mMol) *Benzylbromid* wurden 20 Stdn. auf 140–150° erhitzt. Bei der Destillation gingen bei 95–105°/0.1 Torr 1.62 g (51%) *2,2-Dimethoxy-3-phenyl-propionsäure-methylester (3m)* über, der zur Analyse nochmals destilliert wurde.

C₁₂H₁₆O₄ (224.3) Ber. C 64.27 H 7.19 3 OCH₃ 41.52 Gef. C 64.43 H 7.18 OCH₃ 41.30

Acylierung von Tetramethoxy-äthylen (**1**)

Mit *Benzoylchlorid*: 1.90 g (12.8 mMol) **1** und 1.43 g (10.2 mMol) *Benzoylchlorid* wurden 16 Stdn. auf 120–140° erhitzt. Durch Destillation (102–105°/10⁻³ Torr) gewann man 1.63 g (67%) *Dimethoxy-benzoyl-essigsäure-methylester (3n)*, der kristallin erstarrte und noch einmal aus Methanol umkristallisiert wurde: Schmp. 55–56°.

C₁₂H₁₄O₅ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 3 OCH₃ 39.46 Gef. C 60.60 H 6.11 OCH₃ 39.21

²⁵⁾ H. Böhme, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 1610 (1936).