

Reinhard W. Hoffmann*) und Joachim Schneider

Tetramethoxy-äthylen, IV¹⁾

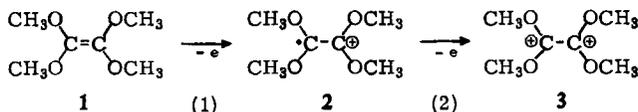
Oxydation von Tetramethoxy-äthylen

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg

(Eingegangen am 2. Juni 1967)

Die Jod-Oxydation von Tetramethoxy-äthylen (1) ergab Dimethyloxalat (4) und Tetramethoxybernsteinsäure-dimethylester (6). Durch Oxydation in Gegenwart von Natriummethylat ließ sich dabei die Zwischenstufe des Tetramethoxy-äthylen-Dikations 3 zu Hexamethoxyäthan (7) abfangen. Die Reduktion weiterer Verbindungen mittels Tetramethoxy-äthylen wurde untersucht.

Aus Tetramethoxy-äthylen (1) sollte durch Einelektronen-Oxydation zunächst ein Radikalkation (2) und durch weitere Oxydation das Tetramethoxy-äthylen-Dikation (3) entstehen, denn 1 ist ein Vertreter der zweistufigen Redoxsysteme vom Viologen-Typ²⁾.



Anodische Oxydation

Prinzipiell hängt die Möglichkeit, die Stufe des Radikalkations polarographisch nachzuweisen³⁾ oder in Substanz zu fassen, von der Differenz der Redoxpotentiale der Schritte (1) und (2) ab, eine Größe, die sich durch die Semichinon-Bildungskonstante ausdrücken läßt^{2,3)}. Bei dem 1 verwandten Tetrakis-dimethylamino-äthylen ist die Potentialdifferenz mit 0.14 V, entsprechend einer Semichinon-Bildungskonstante von 230, groß genug, um bei der stufenweisen reversiblen Oxydation das Radikalkation fassen zu können⁴⁾.

Bei der Oxydation von 1 in Acetonitril an der feststehenden Pt-Elektrode beobachteten wir nur *einen* Oxydationsvorgang, der bei +0.75 – 0.80 V gegen die Ag/AgCl-Elektrode einsetzte. Da die Elektro-Oxydation irreversibel war, ließ sich aus der

*) Neue Anschrift: Institut für Organ. Chemie der Techn. Hochschule Darmstadt.

1) III. Mitteil.: R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. 99, 1899 (1966).

2) S. Hünig, Liebigs Ann. Chem. 676, 32 (1964).

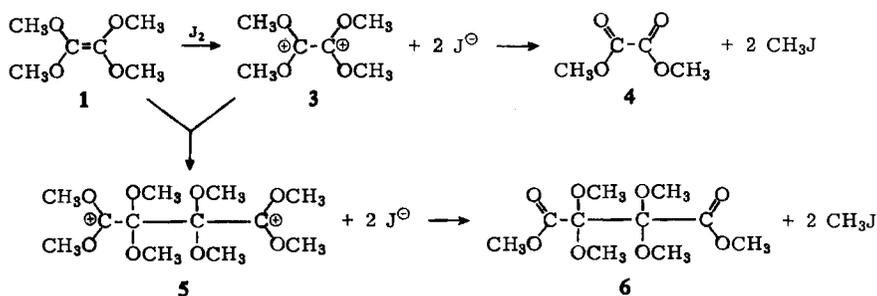
3) S. Hünig, H. Balli, H. Conrad und A. Schott, Liebigs Ann. Chem. 676, 52 (1964).

4) K. Kuwata und D. H. Geske, J. Amer. chem. Soc. 86, 2101 (1964); vgl. auch D. M. Lemal und K. I. Kawano, ebenda 84, 1761 (1962).

Steigung des Diagramms $\log(i/i_g - i)$ gegen V nicht feststellen⁵⁾, ob es sich um eine Ein- oder Zweielektronen-Oxydation handelte. Oxydierte man eine größere Menge **1** bei diesem Potential, so ließ sich unter den Produkten 11% Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (**6**) nachweisen, dessen Bildung aber sowohl von **2** als auch von **3** herrühren kann (s. unten). Wahrscheinlich ist die Semichinon-Bildungskonstante für das System **1**, **2**, **3** so klein, daß sich **2** mit dieser Anordnung nicht nachweisen läßt. Kürzlich beobachtete aber *Merritt*⁶⁾ bei der Oxydation von **1** an einer rotierenden Pt-Elektrode einen zweistufigen Oxydationsvorgang, dessen Einzelstufen schlecht aufgelöst waren.

Oxydation mit Jod

1 reagiert momentan mit Brom⁷⁾ oder Jod, was sich zum qualitativen Nachweis von **1** ausnützen läßt. Die Jod-Oxydation ergibt Dimethyloxalat (**4**), dessen Bildung sowohl auf **2** als auch auf **3** zurückzuführen sein kann. Nimmt man eine Oxydation von **1** zum ambidenten⁸⁾ Dikation **3** an, so ist die Bildung von **4** aus **3** durch nucleophile Entmethylierung mittels Jodid zu erwarten.



Beim Eintropfen einer Jod-Lösung in eine Lösung von **1** wurden jedoch nur 78% Jod verbraucht und nur 61% **4** isoliert. Dies deutet auf eine Nebenreaktion hin, die auf der Stufe **3** einsetzen könnte. Denn ähnlich der Jod-Oxydation von Methylketendiäthylacetal⁹⁾ sollte die entsprechende kationische Stufe nicht nur von Jodid entmethyliert werden, sondern auch **1** angreifen können¹⁾. In der Tat ließen sich bei dieser Reaktion 10% Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (**6**) isolieren, dessen Bildung durch Addition von **3** an **1** zu **5** und nachfolgende Entmethylierung verständlich ist.

Tropfte man umgekehrt eine Lösung von **1** in vorgelegte Jod-Lösung, so waren der Jod-Verbrauch und die Ausbeuten an **4** und **6** nicht nennenswert verändert, weil offensichtlich die Reaktion momentan an der Eintropfstelle abläuft. Allerdings tritt die

5) *I. M. Kolthoff und J. J. Lingane*, Polarography, 2. Aufl., Bd. 1, S. 266, Interscience Publ., New York, London 1952. Die gefundene Steigung war weiterhin von der Geschwindigkeit der Potentialerhöhung abhängig.

6) *M. Merritt*, Cornell University, Ithaca N. Y.; persönliche Mitteil.

7) *D. M. Lemal, E. P. Gosselink und S. D. McGregor*, J. Amer. chem. Soc. **88**, 582 (1966).

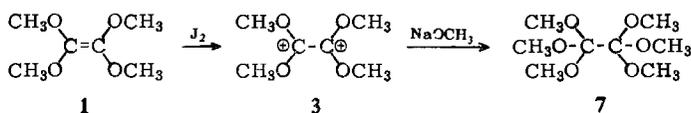
8) *S. Hünig*, Angew. Chem. **76**, 400 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 548 (1964).

9) *S. M. McElvain und W. L. McLeish*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 3786 (1955).

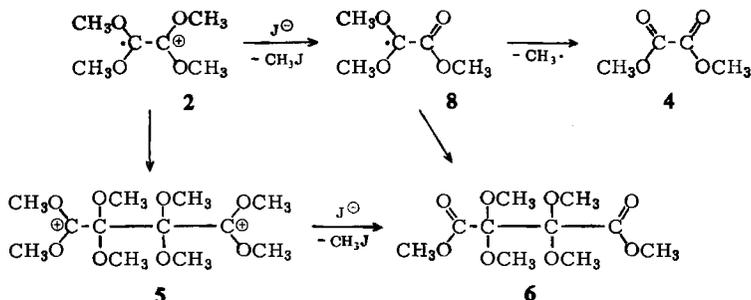
Bildung von **6**, als 2. Ordnung in **1**, bei niederen Konzentrationen an **1** erwartungsgemäß etwas zurück: So entfärbte eine 0,71 *m* Lösung von **1** 0,66 Äquivalente Jod, während eine 0,46 *m* Lösung von **1** 0,85 Äquivalente Jod verbrauchte¹⁰⁾.

Die Konkurrenz von Jodid und **1** um die Zwischenstufe **3** läßt sich einsinnig zugunsten der Bildung von **5** verschieben, wenn man die Jodid-Ionen aus dem System entfernt. Dies wurde durch Zusatz von Silbertetrafluoroborat zur Jod-Oxydation von **1** bei -50° erreicht, wobei der größte Teil des gebildeten Jodids als Silberjodid ausgefällt wurde. Nach der Hydrolyse erhielt man 62% **6**; **4** war nur noch in Spuren nachweisbar.

Andererseits sollte man das ambidente Kation **3** durch Addition von Alkoholat abfangen können¹¹⁾. So wurde eine Jod-Lösung beim Eintropfen in eine methanolische Lösung von **1** bei -25° ¹²⁾ in Gegenwart überschüssigen Natriummethylats momentan¹³⁾ entfärbt, und man erhielt 73% Hexamethoxy-äthan (**7**).



Die Reaktionen wurden hier über das Dikation **3** formuliert. Sie können im Prinzip auch über das Radikalkation **2** verlaufen. In diesem Fall muß die Reaktionsverzweigung auf der Stufe **2** einsetzen, das einmal zu **5** dimerisiert, oder zu **8** entmethyliert



wird, das unter Abspaltung eines Methyl-Radikals zu **4** führt^{12a)}. Eine Dimerisierung von **8** zu **6** tritt nur in verschwindendem Maß ein, wie ein Kontrollversuch zeigte, bei dem man **8** aus Dimethoxy-essigsäure-methylester mittels Di-tert.-butylperoxid erzeugte.

Die hohe Ausbeute an **7** bei der Oxydation von **1** in Gegenwart von Natriummethylat wäre jedoch bei einem Reaktionsablauf über **2** überraschend. Denn während eine Homolyse von **2** zu **9** elektrostatisch ungünstig ist, wäre bei dem aus **2** mit Natrium-

¹⁰⁾ Ulrich Bressel, Diplomarb., Univ. Heidelberg 1966. Je mehr **6** entsteht, desto weniger Äquivalente Jod werden verbraucht, da pro Molekül **6** zwei Moleküle **1** und nur ein Molekül Jod umgesetzt werden.

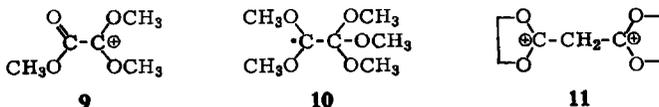
¹¹⁾ Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 361, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

¹²⁾ Bei dieser Temperatur addiert Methanol noch nicht an **1**^{12a)}.

^{12a)} R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, Chem. Ber. **99**, 1892 (1965).

¹³⁾ Methanolische Natriummethylat-Lösung reagiert bei dieser Temperatur nur langsam mit Jod.

methylat entstehenden **10** auch in Gegenwart von Jod eine Homolyse zu Trimethoxyessigsäure-methylester zu erwarten. Letzterer wurde jedoch nur in Spuren gefunden, wobei für dessen Bildung auch noch andere Reaktionswege offenstehen.



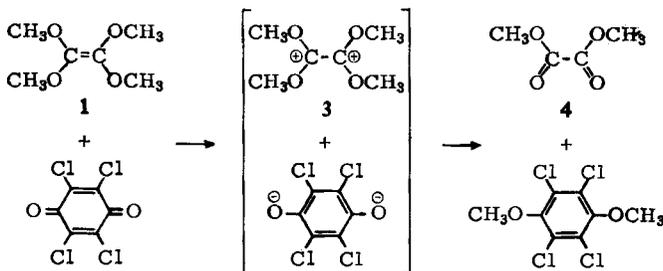
Da aber die Oxydation von Tetraamino-äthylenen zu stabilen Salzen der entsprechenden Dikationen führt¹⁴⁾ und weiterhin das Bis-dioxolenium-Dikation **11** noch faßbar ist¹⁵⁾, vermuten wir, daß die Oxydation von **1** ebenfalls über das Dikation **3** verläuft. **3** ist dank der vicinalen positiven Ladungen so reaktiv, daß es glatt an **1** zu **5** addiert. Andererseits addiert **5**, analog zu anderen Carbonium-oxonium-Ionen¹⁾, nicht mehr an **1**, so daß auch bei der Oxydation von **1** eine kationische Polymerisation ausbleibt.

Weitere Oxydationen

Da Ag^\oplus oder $\text{Hg}^{2\oplus}$ typische Einelektronen-Oxydantien sind, hofften wir, vielleicht in deren Reaktion mit **1** für **2** charakteristische Oxydationsprodukte zu erhalten. Beim Versetzen von **1** in Acetonitril mit *Silbernitrat*-Lösung fiel sofort metallisches Silber aus. Als Hauptprodukt erhielt man **4**. Oxydierte man dagegen mit *Silbertetrafluoroborat*, so resultierten 63% **6**. Diese Reaktionen gleichen der Jod-Oxydation von **1**, da in Anwesenheit eines nucleophilen Anions **4**, in Abwesenheit eines Nucleophils **6** entsteht.

Die Oxydation von **1** mit *Quecksilber(II)-chlorid* ergab ebenso **6** (51%) neben Spuren an **4**. Auch von *1,2-Dichlor-tetranitroäthan* wurde **1** mit 83% Ausbeute zu **6** oxydiert. Das entstehende Tetranitroäthylen ließ sich dabei mit Cyclopentadien abfangen¹⁶⁾. In beiden Fällen sind die entstehenden Chlorid-Ionen nicht nucleophil genug, um mit **1** um **3** konkurrieren zu können.

Die Oxydation mit *Chloranil* ergab 54% **4** und 88% Tetrachlor-hydrochinon-dimethyläther. Vermutlich verläuft die Oxydation wiederum über **3**, das vom Tetrachlor-hydrochinon-Dianion entmethyliert wird:

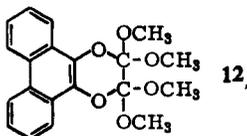


¹⁴⁾ D. M. Lemal und K. I. Kawano, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1761 (1962); N. Wiberg und J. W. Buchler, Chem. Ber. **96**, 3223 (1963); H. W. Wanzlick, B. Lachmann und E. Schikora, ebenda **98**, 3170 (1965); R. B. King, Inorg. Chemistry **4**, 1518 (1965); W. E. Thun, J. org. Chemistry **32**, 503 (1967).

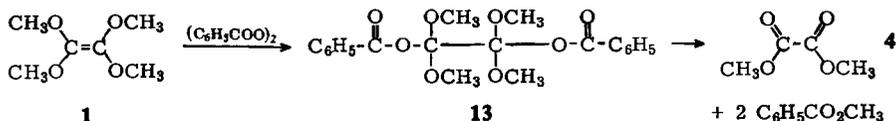
¹⁵⁾ H. Hart und D. A. Tomalia, Tetrahedron Letters [London] **1967**, 1347.

¹⁶⁾ R. W. Hoffmann und W. Sieber, unveröffentlicht.

Brachte man andererseits *Phenanthrenchinon-(9.10)* mit **1** zur Reaktion, so erhielt man 23% **12**, das formale Produkt einer Diels-Alder-Addition¹⁷⁾, denn nun können **3** und das Dianion des 9.10-Dihydroxy-phenanthrens unmittelbar kombinieren.

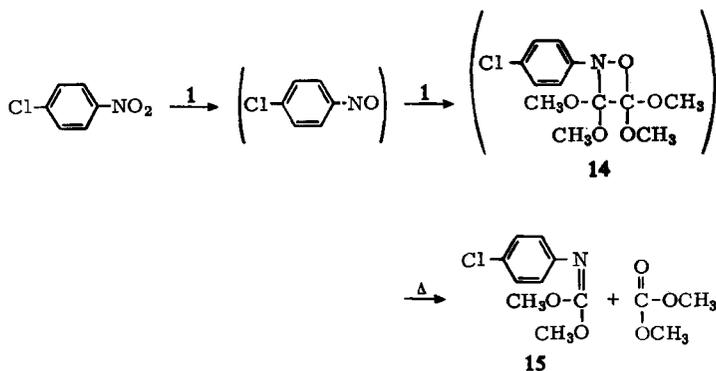


Mit *Benzoylperoxid* lieferte **1** bei 80° ein Öl, das 45% **4** und 61% Benzoesäuremethylester enthält. Weiteres Erhitzen steigerte die Ausbeute an **4** und Benzoesäuremethylester auf je 74%. Dies legt die Bildung eines Adduktes **13** nahe, das bei der



thermischen Behandlung analog zu anderen α -Alkoxy-alkylestern¹⁸⁾ leicht gespalten wird. Ob **13** durch unmittelbare Addition von zwei Benzoyloxy-Radikalen an **1** entsteht oder ob dem Additionsschritt ein Elektronenübergang zu **3** und zwei Benzoat-Anionen vorausgeht, muß offen bleiben.

Gegenüber *p*-Chlor-nitrobenzol trat **1** bei 160° als Reduktionsmittel auf. Man erhielt 49% Dimethylcarbonat und 53% *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-imidokohlensäure-dimethylester (**15**), der nach Chromatographie an Silicagel als *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-carbamidsäuremethylester anfiel. Der Verlauf dieser Oxydation ist noch unklar, jedoch erscheint *p*-Chlor-nitrosobenzol als Zwischenstufe wahrscheinlich, da letzteres glatt an **1** zu dem Oxazetidin **14** addiert¹⁹⁾, das unter den obigen Reaktionsbedingungen nahezu quantitativ in **15** und Dimethylcarbonat aufspaltet, wie Kontrollversuche²⁰⁾ zeigten.



17) G. Pfundt und G. O. Schenck in *J. Hamer*, 1,4-Cycloaddition Reactions, S. 345, Academic Press, New York 1967.

18) P. E. Newallis und P. Lombardo, *J. org. Chemistry* **30**, 3834 (1965).

19) R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Angew. Chem.* **76**, 346 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 380 (1964).

20) R. W. Hoffmann und J. Schneider, unveröffentlicht.

Benzolsulfochlorid wurde von **1** in 38proz. Ausbeute zu Diphenyldisulfid reduziert.

Herrn Prof. Dr. W. Vielstich, Bonn, danken wir für die Möglichkeit, die Versuche zur Elektro-Oxydation von Tetramethoxy-äthylen in seinem Laboratorium auszuführen. Unser Dank gilt vor allem der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchungen.

Beschreibung der Versuche²¹⁾

Anodische Oxydation von Tetramethoxy-äthylen (1)

Die Elektro-Oxydation einer gerührten 0.015 *m* Lösung von **1**²²⁾ in gereinigtem²³⁾ Acetonitril, die 0.92 *m* an Tetraäthylammoniumchlorid²⁴⁾ war, wurde mittels zweier Platin-Elektroden (je 1 cm², 0.8 cm Abstand) gegen eine Ag/AgCl-Elektrode²⁵⁾ nach der Dreieckspannungsmethode²⁶⁾ im Bereich von -500 bis +1500 mV untersucht. Die oszillographisch erhaltenen Strom-Spannungs-Diagramme wurden photographisch festgehalten und zeigten einen irreversiblen anodischen Stromfluß bei +750 bis +950 mV. In diesem Bereich zeigten weder das Leitsalz noch das Hydrolyseprodukt von **1**, Dimethoxyessigsäure-methylester, eine Elektrodenreaktion. Am Ende der Messung war noch **1** vorhanden, wie der Jod-Test erwies.

1.21 g (8.2 mMol) **1** wurden wie oben in 20 ccm 1.05 *m* Tetraäthylammoniumchlorid-Lösung 8 Tage bei +900 bis +1100 mV oxydiert. Da danach der Jod-Test noch positiv war, wurde das restliche **1** durch 1 ccm Methanol zersetzt. Nach Einengen wurde das Leitsalz durch Zugabe von 250 ccm Benzol ausgefällt, das Filtrat mit der gleichen Menge Petroläther (40–60°) versetzt, vom ausgeschiedenen Acetonitril abgetrennt und im Rotationsverdampfer eingengt. Die gaschromatographische Untersuchung (1.5-m-Säule mit Apiezon L, 160°, 60 ccm He/Min.) zeigte die Anwesenheit von 11% *Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (6)*^{12a)} und von *Trimethoxy-essigsäure-methylester* neben Spuren von *Dimethyloxalat (4)*, *Dimethoxy-essigsäure-methylester* und *Pentamethoxy-äthan* an.

Oxydation von 1 mit Jod

10 ccm einer 0.77 *m* Lösung von **1** in absol. Benzol wurden mit einer 0.244 *n* benzolischen *Jod-Lösung* titriert; Verbrauch 49 ccm (78%). Die Lösung wurde mit Wasser gewaschen, die wäßr. Phase noch dreimal mit je 30 ccm Benzol ausgeschüttelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat und Einengen ließen sich in der benzol. Lösung gaschromatographisch (100-m-Polypropylenglykol-Säule, 120°, 20 ccm N₂/Min.) 61% *Dimethyloxalat (4)* nachweisen. Durch Chromatographie an 80 g Kieselgel mit CCl₄/Äther-Gemischen erhielt man neben **4** noch 0.10 g (10%) *Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (6)*, der im Schmp. und Misch-Schmp. 95° mit authent. Material^{12a)} übereinstimmte.

a) *In Gegenwart von Silbertetrafluorborat*: 0.99 g (6.7 mMol) **1** wurden bei -50° mit 12.8 ccm (6.7 mMol) einer 0.525 *m* Lösung von *Silbertetrafluorborat* in Acetonitril²⁷⁾ versetzt. Die Lösung wurde unter Rühren bei -50° mit einer 0.29 *n* *Jod-Lösung* in Chloroform titriert; Verbrauch 20.0 ccm (2.9 mMol). Nach Absaugen des *Silberjodids* (1.22 g; 5.2 mMol) wurde

²¹⁾ Alle Versuche mit **1** wurden unter trockenem Reinst-Stickstoff vorgenommen. Die Schmelzpunkte sind korrigiert. Die NMR-Spektren wurden in CCl₄ aufgenommen.

²²⁾ R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron* [London] **21**, 891 (1965).

²³⁾ J. F. Coetzee, G. P. Cunningham, D. K. McGuire und G. R. Padmanabhan, *Analytic. Chem.* **34**, 1139 (1962).

²⁴⁾ B. A. Vernon, G. M. Goldberg und J. H. La Rochelle, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 2844 (1951).

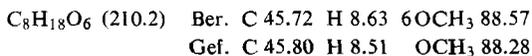
²⁵⁾ R. B. Hanselmann und C. A. Streuli, *Analytic. Chem.* **28**, 916 (1956).

²⁶⁾ W. Vielstich, *Z. Instrumentenkunde* **71**, 29 (1963).

²⁷⁾ H. Meerwein, V. Hederich und K. Wunderlich, *Arch. Pharmaz.* **291**, 541 (1958).

das Filtrat in eiskalte Natronlauge eingerührt und sofort mit verd. Salzsäure neutralisiert. Man extrahierte dreimal mit je 100 ccm Äther und trocknete die Extrakte über Natriumsulfat. Nach Einengen war im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel G, $\text{CCl}_4/\text{Äther}$ 1:1) nur wenig **4** neben **6** nachzuweisen, das wie oben durch Chromatographie an Kieselgel in 62proz. Ausbeute isoliert wurde.

b) *In Gegenwart von Natriummethylat*: 1.52 g (10.3 mMol) **1** wurden bei -70° in 5 ccm Methanol gelöst und mit einer auf -30° gekühlten Lösung von 0.85 g (37 mMol) Natrium in 20 ccm absol. Methanol versetzt. Dazu tropfte man bei -25° so lange eine gesätt. methanol. Jod-Lösung, als diese momentan entfärbt wurde; Verbrauch 8.9 mMol Jod. Die Lösung wurde dreimal mit je 50 ccm absol. Petroläther ($40-60^\circ$) ausgeschüttelt. Die Extrakte wurden bei $70^\circ/12$ Torr eingeeengt und das zurückbleibende, campher-ähnlich riechende Hexamethoxy-äthan (**7**) (1.59 g, 73%) gaschromatographisch (6-m-Säule mit Silicongummi SE 30, 175° , 200 ccm He/Min.) gereinigt; Sdp. 195° ; NMR: $\tau = 6.70$ (s).



Reaktion von Dimethoxy-essigsäure-methylester mit Di-tert.-butylperoxid: 0.73 g (5.0 mMol) Di-tert.-butylperoxid und 0.67 g (5.0 mMol) Dimethoxy-essigsäure-methylester²⁸⁾ wurden in einem Bombenrohr 3 Stdn. auf 150° erhitzt. Nach Öffnen des auf -70° gekühlten Rohres zeigte die gaschromatographische Untersuchung (1.5-m-Säule mit Apiezon L, 130° , 60 ccm He/Min.) neben unzersetzten Ausgangsmaterialien die Anwesenheit von 49% Dimethoxyalal (**4**). α,α -Dimethoxy-propionsäure-methylester und Tetramethoxy-bernsteinsäure-dimethylester (**6**) ließen sich nur in Spuren nachweisen. **4** wurde gaschromatographisch (6-m-Säule mit Silicongummi SE 30, 170° , 200 ccm He/Min.) abgetrennt und durch Vergleich mit authent. Material identifiziert.

Weitere Oxydationen von **1**

a) *Mit Silbernitrat*: Eine Lösung von 1.34 g (9.0 mMol) **1** in 10 ccm absol. Acetonitril wurde zu einer 80° warmen Lösung von 1.70 g (10 mMol) trockenem Silbernitrat im selben Solvens getropft. Vom momentan ausgeschiedenen Silber (1.06 g, 99%) wurde dekantiert und mit Äther nachgewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieben 0.80 g (75%) **4** zurück, das durch Schmp. und Misch-Schmp. 54° charakterisiert wurde.

b) *Mit Silbertetrafluoroborat*: Eine Lösung von 0.96 g (6.5 mMol) **1** in 5 ccm absol. Acetonitril wurde bei -30° mit 14.6 ccm einer 0.445 m Lösung von Silbertetrafluoroborat in Acetonitril²⁷⁾ versetzt. Beim Erwärmen auf 0° wurde Silber ausgeschieden, von dem nach 5 Stdn. abfiltriert wurde: 0.48 g (69%). Das Filtrat wurde mit der entsprechenden Menge an eiskalter verd. Natronlauge versetzt. Vom ausgeschiedenen Silberoxid wurde dekantiert, die Lösung eingeeengt und erneut von anorg. Salzen befreit. Beim Versetzen mit wenig Äther kristallisierten 0.42 g **6**. Aus der Mutterlauge ließen sich weitere 0.13 g gewinnen; Gesamtausb. 63%.

c) *Mit Quecksilber(II)-chlorid*: Beim Eintropfen von 1.45 g (9.8 mMol) **1** in 5 ccm absol. Acetonitril zu einer siedenden Lösung von 4.06 g (15 mMol) HgCl_2 in 10 ccm desselben Solvens fielen sofort weiße Flocken aus. Nach einer halben Stde. bei 80° zog man das Lösungsmittel ab. Der hauptsächlich aus Quecksilber(I)-chlorid bestehende Rückstand wurde dreimal mit je 100 ccm Äther und einmal mit 30 ccm Methanol extrahiert. Aus den vereinigten Extrakten fielen nach einiger Zeit 0.41 g einer Quecksilber-haltigen Verbindung vom Schmp.

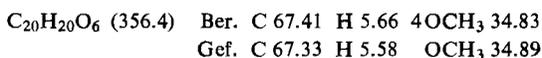
²⁸⁾ B. Helferich und A. Russe, Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 759 (1923).

115–116° aus. Nach Einengen der Mutterlauge zeigte das Gaschromatogramm (1.5-m-Säule mit Apiezon L, 100°, 60 ccm He/Min.) die Anwesenheit geringer Mengen **4** und *Dimethoxyessigsäure-methylester*. Durch Chromatographie an 70 g Kieselgel mit CCl₄/Äther-Gemischen erhielt man 0.66 g (51%) **6**. Aus Äther Schmp. 95°.

d) *Mit Chloranil*: Auf Zugabe von 2.09 g (8.5 mMol) *Chloranil* zu einer Lösung von 1.38 g (9.3 mMol) **1** in 6 ccm absol. Benzol setzte die Reaktion unter Trübung ein. Nach 1 stdg. Erwärmen auf 80° zog man das Lösungsmittel ab und sublimierte aus dem halbfesten Rückstand bei 60–70°/12 Torr 0.54 g (54%) **4** heraus, das im Schmp. und Misch-Schmp. von 54° mit authent. Material übereinstimmte.

Der verbleibende Rückstand wurde in heißem Äthanol gelöst und in die dreifache Menge Wasser eingerührt. Der ausgeschiedene *Tetrachlorhydrochinon-dimethyläther* (2.05 g, 88%) zeigte nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol übereinstimmendes IR-Spektrum und denselben Schmp. von 162–163° wie eine Vergleichsprobe²⁹⁾.

e) *Mit Phenanthrenchinon-(9.10)*: 1.19 g (8.0 mMol) **1** und 1.45 g (7.0 mMol) *Phenanthrenchinon-(9.10)* wurden in 40 ccm absol. Benzol 4 Tage auf 80° erwärmt. Beim Einengen der Lösung im Rotationsverdampfer schied sich nicht umgesetztes Phenanthrenchinon ab. Dies blieb beim Digerieren des Rückstandes mit Petroläther (40–60°) zurück, während die Lösung mit CCl₄ an 50 g Kieselgel chromatographiert wurde. Dabei erhielt man 0.57 g (23%) *2.2.3.3-Tetramethoxy-2.3-dihydro-phenanthro[9.10-bj]-1.4-dioxin (12)*; aus Methanol Schmp. 102–103°. NMR: σ τ = 6.44, zweiteiliges m 2.30 und 1.56 (12 : 8).



f) *Mit Benzoylperoxid*: Nach 1 stdg. Erwärmen einer Lösung von 1.19 g (8.0 mMol) **1** und 2.05 g (8.5 mMol) *Benzoylperoxid* in 10 ccm absol. Benzol bei 80° war laut Jod-Test alles **1** umgesetzt. Das nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Öl wurde mit Brombenzol als innerem Standard gaschromatographisch (1.5-m-Säule mit Apiezon L, 120°, 60 ccm He/Min.) untersucht. Es enthielt 0.43 g (45%) **4** und 1.32 g (61%) *Benzoessäure-methylester*. Das Öl wurde nun 12 Stdn. auf 150° erhitzt, worauf sich gaschromatographisch (wie oben) 75% **4** und 74% *Benzoessäure-methylester* nachweisen ließen, die gaschromatographisch (6-m-Säule mit Siliconummi SE 30, 200°, 100 ccm He/Min.) abgetrennt und IR-spektroskopisch identifiziert wurden.

g) *Mit p-Chlor-nitrobenzol*: 1.88 g (12.7 mMol) **1** und 0.79 g (5.0 mMol) *p-Chlor-nitrobenzol* wurden in 7 ccm *o*-Dichlorbenzol in einem Bombenrohr 8 Stdn. auf 160° erhitzt. Das nach Abkühlen auf –70° geöffnete Rohr wurde mit 5 ccm Chlorbenzol ausgespült. Bei der Destillation ging mit dem Chlorbenzol das entstandene *Dimethylcarbonat* über. Dessen Ausb. wurde im Destillat gaschromatographisch mit Brombenzol als innerem Standard (1.5-m-Säule mit Carbowax 20 M, 80°, 60 ccm He/Min.) zu 49% bestimmt. Das Dimethylcarbonat wurde weiterhin gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 150°, 200 ccm He/Min.) abgetrennt und IR-spektroskopisch identifiziert. Im Destillationsrückstand ließ sich gaschromatographisch (1.5-m-Säule mit Carbowax 20 M, 155°, 60 ccm He/Min.) mit Nitrobenzol als innerem Standard 53% *N-[p-Chlor-phenyl]-imidokohlensäure-dimethylester (15)* durch Vergleich der Retentionszeit mit authent. Material²⁰⁾ nachweisen.

Nach 6stdg. Erhitzen von 1.35 g (9.1 mMol) **1** und 0.70 g (4.4 mMol) *p-Chlor-nitrobenzol* im Bombenrohr bei 160° wurde das *Dimethylcarbonat* bei 120° abdestilliert. Die danach bei 103°/0.3 Torr übergewende Flüssigkeit wurde an 80 g Kieselgel mit CCl₄/Äther-Gemischen

²⁹⁾ A. Binz und C. Räh, Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 309 (1925).

chromatographiert. Neben *p*-Chlor-nitrobenzol erhielt man 0.40 g (49%) *N*-[*p*-Chlor-phenyl]-*carbamidsäure-methylester*, der nach mehrfachem Umkristallisieren aus CCl₄ und Sublimieren bei 60°/0.1 Torr den Schmp. 117° (Lit.³⁰): 117–117.5°) aufwies.

h) Mit *Benzolsulfochlorid*: Nach 12stdg. Erhitzen von 2.05 g (13.8 mMol) **1** und 2.21 g (12.5 mMol) *Benzolsulfochlorid* wurden die leichtflüchtigen Produkte bei 60°/0.1 Torr abdestilliert. Durch Chromatographie des Rückstandes an 100 g Kieselgel mit CCl₄/Äther- und Äther/Methanol-Gemischen erhielt man unter anderem 0.34 g (38%) *Diphenyldisulfid*, das durch Vergleich von Schmp. und IR-Spektrum mit authent. Material identifiziert wurde.

³⁰) *E. Dyer* und *K. L. McCormick*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 986 (1946).