

Reinhard W. Hoffmann^{*)}, Ulrich Bressel, Jürgen Gehlhaus und Helmut Häuser

Tetramethoxy-äthylen, VII¹⁾

2 + 2-Cycloadditionen an Tetramethoxy-äthylen

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universität Heidelberg und der Technischen Hochschule Darmstadt

(Eingegangen am 23. September 1970)

Tetramethoxy-äthylen (**1**) addiert sich in hohen Ausbeuten an elektrophile, ungesättigte Partner in einer stereospezifischen 2 + 2-Cycloaddition. Die Thermolyse und Photolyse einiger Addukte wird beschrieben.

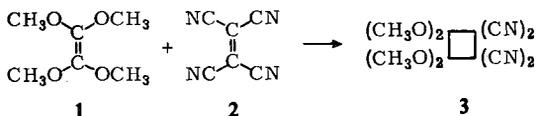
Tetramethoxyethylene, VII¹⁾

2 + 2-Cycloadditions to Tetramethoxyethylene

Tetramethoxyethylene (**1**) readily adds to electrophilic unsaturated compounds to form 2 + 2-cycloadducts in high yield with retention of stereochemistry. Thermolyses and photolyses of some of the cycloadducts are reported.

Die Eigenschaft des Tetramethoxy-äthylens (**1**), als elektronenreiches Olefin²⁾ zu reagieren, ließ voraussehen, daß **1** Elektrophile nicht nur polar addiert³⁾, sondern auch zu Cycloadditionen an elektrophile Partner geeignet sein sollte. Hier möchten wir über die glatt verlaufenden 2 + 2-Cycloadditionen an **1** berichten⁴⁾.

Kennzeichnend für die Leichtigkeit der Umsetzung ist die Cycloaddition von **1** an sein chemisches Gegenstück, das elektronenarme Olefin *Tetracyan-äthylen* (**2**). Vereinigte man äquivalente Mengen **1** und **2** in Acetonitril, so zeigte das NMR-Spektrum



der Lösung nur ein Methoxyl-Signal, das dem Addukt **3** zukommt. Setzte man einen Überschuß an **1** ein, so zeigten sich nur die Signale von **1** und **3**. Diese Cycloaddition verläuft also bei Raumtemperatur momentan und praktisch quantitativ⁵⁾. Das zersetzliche Addukt **3** ließ sich präparativ in 63proz. Ausbeute isolieren. Ebenso gelang die Cycloaddition von **1** an *1,1-Dimethyl-2,2-dicyan-äthylen* mit 38proz. Ausbeute.

^{*)} Anschrift: Institut für Organische Chemie der Universität, 355 Marburg.

¹⁾ VI. Mitteil.: J. Gehlhaus, R. W. Hoffmann und H. J. Lindner, Chem. Ber. **104**, 861 (1971), vorstehend.

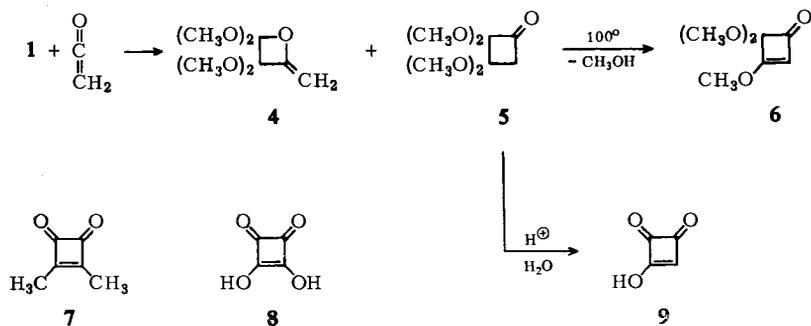
²⁾ R. W. Hoffmann, Angew. Chem. **80**, 823 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. **7**, 754 (1968).

³⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. **99**, 1899 (1966).

⁴⁾ Vgl. Kurzmitteil.: R. W. Hoffmann und H. Häuser, Angew. Chem. **76**, 346 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 380 (1964).

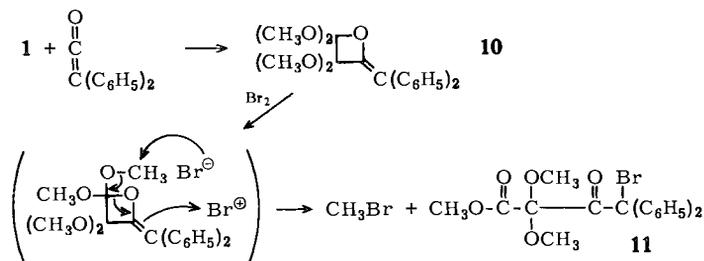
⁵⁾ N. Matzenauer, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1965.

Bei der Behandlung von **1** mit *Keten* entstand zu 72% ein Gemisch etwa gleicher Teile der Addukte **4** und **5**, wie das NMR- und IR-Spektrum zeigten. Eine Trennung gelang weder durch Destillation, noch chromatographisch:



Nach der Destillation der Mischung erschien im Destillat eine weitere IR-Bande bei $1600/\text{cm}$, die für Cyclobutenone typisch ist^{6,7)} und auf eine Abspaltung von Methanol aus **5** zu **6** hinweist. Bei der sauren Hydrolyse des Gemisches von **4** und **5** erhielt man als Hydrolyseprodukt von **5** die nur in polaren Lösungsmitteln lösliche „Semiquadratsäure“ **9**, deren UV-Maximum bei 226 nm , bei vergleichbarer Extinktion, zwischen dem von **7** ($216\text{ nm}^7)$ und dem der Quadratsäure **8** ($269\text{ nm}^8)$) liegt.

Angesichts der glatten Reaktion von **1** mit *Keten* war es verwunderlich, daß **1** nicht mit Dimethylketen zur Reaktion gebracht werden konnte. An *Diphenylketen* addierte sich **1** jedoch ohne Schwierigkeiten zu **10**. Die Abwesenheit einer IR-Absorption bei $1800/\text{cm}$ zeigte, daß das Addukt keine Cyclobutanon-Struktur aufweist. Vielmehr stehen die IR-Absorption bei $1680/\text{cm}$, das UV-Maximum bei 260 nm ($\lg \epsilon = 4.3$)



— zum Vergleich 1,1-Diphenyl-propen: $\lambda_{\text{max}} 250\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.1$)⁹⁾ — sowie das Massenspektrum mit der Struktur **10** im Einklang. Das Addukt **10** entfärbte Brom-Lösung, wobei unter Öffnung des Oxetanringes¹⁰⁾ ein Brom-Derivat erhalten wurde, dem aufgrund der Analysen und Spektren Struktur **11** zukommen dürfte.

6) J. D. Park, S. Cohen und J. R. Lacher, J. Amer. chem. Soc. **84**, 2919 (1962).

7) A. T. Blomquist und R. A. Vierling, Tetrahedron Letters [London] **1961**, 655.

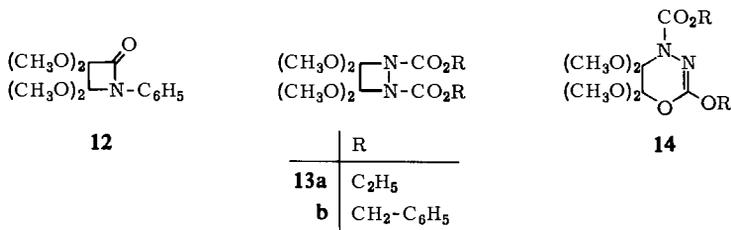
8) S. Cohen und S. G. Cohen, J. Amer. chem. Soc. **88**, 1533 (1966); vgl. auch J. S. Chickos, ebenda **92**, 5749 (1970).

9) R. A. Friedel und M. Orchin, UV-Spectra of Aromatic Compounds, Nr. 119, John Wiley & Sons, New York 1951.

10) Vgl. C. D. Hurt und J. L. Abernethy, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1147 (1940).

Mit **10** hatte man ein α,α -Dialkoxy-oxetan erhalten als Vertreter einer Verbindungs-kategorie, die kürzlich erstmalig durch Photocycloadditionen zugänglich wurde¹¹⁾. Aus Ketenen entstehen Oxetane bei 2+2-Cycloadditionen offenbar nur dann, wenn der Polaritätsunterschied sehr groß ist, so z. B. aus Diphenylketen und Inaminen¹²⁾, oder aus Bis-trifluormethyl-keten und Enolestern¹³⁾ bzw. Enoläthern¹⁴⁾, doch sind in letz-terem Fall die Oxetane nur das Produkt einer kinetischen Reaktionslenkung, da sie sich beim Erwärmen in Cyclobutanone umlagern¹⁴⁾.

Die Fähigkeit von **1**, sich an elektrophile Carbonylgruppen zu addieren, ließ auch eine Reaktion mit reaktiven C=N-Gruppierungen erwarten¹⁵⁾. So addierte sich **1** in 76proz. Ausbeute an *Phenylisocyanat* zum Azetidion **12**. Auch mit Schiffschen Basen reagiert **1**¹⁶⁾.



Bei der exothermen und fast quantitativ verlaufenden Addition von **1** an *Azodicarbonsäure-diäthylester* war nicht vorherzusehen, ob das 1:1-Addukt eine 1.2-Diazetididin-Struktur (**13a**) oder eine 1.3.4-Oxadiazin-Struktur (**14**)¹⁷⁾ besitzt. Denn bei der Cycloaddition von Azodicarbonestern an 1.2-Dialkoxy-äthylene entstehen normalerweise 1.3.4-Oxadiazine¹⁸⁾, außer bei *cis*-1.2-Dimethoxy-äthylen, dessen 4+2-Cycloaddition wegen des *cis*-Effektes¹⁹⁾ gehemmt ist. Hier, wie bei der Addition von Azodicarbonestern an Enoläther^{18,20)} dominiert die 2+2-Cycloaddition zu Diazetidinen. Die hohe Elektronendichte und die Polarisierbarkeit von **1** sollten allerdings eine 2+2-Cycloaddition begünstigen^{18,20)}, was durch das Experiment bestätigt wurde. Denn das erhaltene Addukt zeigte die für 1.2-Diazetididin-1.2-dicarbonester typischen IR-Absorptionen bei 1758 und 1735/cm, sowie nur eine Äthyl-Resonanz im NMR-Spektrum, während die für 1.3.4-Oxadiazine charakteristische IR-Bande bei 1680 bis 1700/cm fehlte. Somit lieferte **1**, wie das Tetrafluor-äthylen²¹⁾, mit Azodicarbonsäure-

11) S. H. Schröter und C. M. Orlando jr., J. org. Chemistry **34**, 1181 (1969).

12) M. E. Kuehne und P. J. Sheeran, J. org. Chemistry **33**, 4406 (1968); M. Delaunois und L. Ghosez, Angew. Chem. **81**, 34 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 72 (1969).

13) D. C. England und C. G. Krespan, J. Amer. chem. Soc. **87**, 4019 (1965).

14) D. C. England und C. G. Krespan, J. org. Chemistry **35**, 3312 (1970).

15) Vgl. F. Effenberger, Angew. Chem. **81**, 374 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 295 (1969).

16) U. Bressel, Dissertation, Univ. Heidelberg 1967.

17) Vgl. E. Fahr, K. H. Keil, F. Scheckenbach und A. Jung, Angew. Chem. **76**, 579 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. **3**, 646 (1964).

18) E. Koerner von Gustorf, D. V. White, B. Kim, D. Hess und J. Leitich, J. org. Chemistry **35**, 1155 (1970).

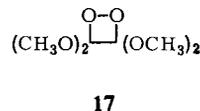
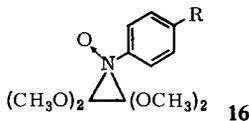
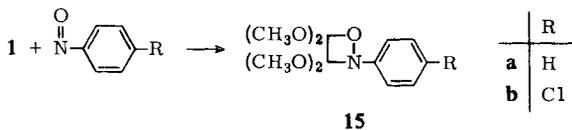
19) J. Sauer, D. Lang und H. Wiest, Chem. Ber. **97**, 3208 (1964).

20) J. Firl und S. Sommer, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 1925 und 1929.

21) J. C. Kauer und A. K. Schneider, J. Amer. chem. Soc. **82**, 852 (1960).

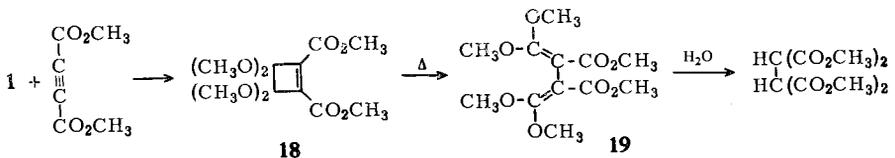
diäthylester ausschließlich ein 2+2-Cycloaddukt. Ebenso glatt addierte **1** an Azodicarbonsäure-dibenzylester zu **13b**. Lösungen von 1-Phenyl-1.3.4-triazolin-dion-(2.5) wurden von **1** momentan entfärbt, so daß sich **1** mit diesem Reagens titrieren läßt. Das Addukt der Reaktion, vermutlich ein 2+2-Cycloaddukt, wurde jedoch wegen seiner Zersetzlichkeit nicht näher charakterisiert.

Bisher sind nur wenige 2+2-Cycloadditionen an die nicht allzu reaktive Nitrosogruppe bekannt²². **1** addierte bereits bei Raumtemperatur rasch und exotherm an Nitrosobenzol und an 4-Chlor-nitrosobenzol in hohen Ausbeuten zu 1:1-Addukten. Angesichts der Tendenz von Aziridin-*N*-oxiden, sich in Oxazetidine umzulagern²³, und der IR-Bande der Addukte bei 900/cm nehmen wir an, daß bei der Cycloaddition von **1** an die Nitrosogruppe nicht die Aziridin-*N*-oxide (**16**), sondern die Oxazetidine **15** resultierten, was durch den thermischen Abbau (s. S. 879) gestützt wird.



Kürzlich wurde auch die 2+2-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an **1** bei -70° zum Dioxetan **17** beschrieben²⁴.

Nach der Umsetzung von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester in Dioxan²⁵ bei $40-50^\circ$ gewann man durch Säulenchromatographie 52% des thermolabilen Adduktes **18**. Destillierte man den Ansatz bei $150^\circ/0.01$ Torr, so erhielt man zu 78% das Butadien-Derivat **19**²⁶, das aus **18** unter electrocyclischer Ringöffnung²⁷ gebildet wird. **19** wurde durch Verseifung zum Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester charakterisiert.



²² G. Kresze und A. Trede, Tetrahedron [London] **19**, 133 (1963); C. E. Griffin, N. F. Hepfinger und B. L. Shapiro, Tetrahedron [London] **21**, 2735 (1965), dort weitere Literatur.

²³ A. Padwa und L. Hamilton, J. org. Chemistry **31**, 1995 (1966).

²⁴ S. Mazur und C. S. Foote, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3226 (1970).

²⁵ Bei der Umsetzung in Petroläther resultierte ein 1:2-Addukt, dessen Struktursicherung Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

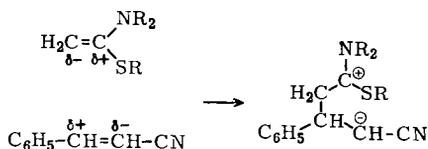
²⁶ Der ursprünglich⁴) für **18** angegebene Siedepunkt dürfte damit auf **19** zutreffen.

²⁷ K. C. Brannock, R. D. Burpitt und J. G. Thweatt, J. org. Chemistry **28**, 1697 (1963); R. Gompper und W. Elser, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1971; vgl. auch C. F. Huebner, L. Dorfman, M. M. Robison, E. Donoghue, W. G. Pierson und P. Strachan, J. org. Chemistry **28**, 3134 (1963).

Zur Stereochemie der Cycloadditionen

Nimmt man einen zweistufigen Ablauf²⁸⁾ der hier angeführten 2+2-Cycloadditionen an, so kommt als Zwischenstufe ein 1.4-Diradikal oder ein 1.4-Dipol in Frage. Für diese Zwischenstufen kann das Tetramethylen²⁹⁾ als vereinfachtes Modell gelten: Ist die Orbitalenergie der beiden p-Orbitale an C-1 und C-4 ungefähr gleich (degeneriert), so resultiert ein 1.4-Diradikal. Erreicht man aber durch Wechselwirkung der beiden p-Orbitale mit je einem Acceptor- und einem Donor- π -System einen großen Unterschied der Orbitalenergien, so sollte ein 1.4-Dipol stabiler als ein 1.4-Diradikal sein³⁰⁾. Letzteres dürfte für die Cycloadditionen von **1** z. B. an **2** zutreffen, da die Wechselwirkung der p-Orbitale mit Methoxyl-Gruppen einerseits und mit Cyan-Gruppen andererseits in der Zwischenstufe (vgl. **21**) ausgeprägt und entgegengesetzt sind.

Von Bedeutung³¹⁾ ist auch die symmetrische Substitution von **1**, denn bei zahlreichen 2+2-Cycloadditionen ist die Bildung eines 1.4-Dipols allein schon dadurch begünstigt³³⁾, daß die aus der unsymmetrischen Substitution der Reaktanden abgeleitete Polarität der Reaktionspartner deren unsymmetrische Annäherung bedingt, wie im folgenden angedeutet:



Diese Vororientierung der Addenden fällt bei der Cycloaddition von **1** z. B. an **2** weg, da dank der symmetrischen Substitution keiner der Reaktanden ein Dipolmoment besitzt.

Kennzeichnend für die Art der Zwischenstufe ist die Stereospezifität der Cycloadditionen³²⁾: Denn bei den über 1.4-Dipole verlaufenden Cycloadditionen sind die Endgruppen im 1.4-Dipol dank der Coulomb-Kräfte räumlich fixiert, so daß die Rotation um die ehemaligen Doppelbindungen (s. Bindung (a) in Struktur **21**) langsamer als der Ringschluß zum Cyclobutan-Derivat ist. Damit ist die Cycloaddition weitgehend³⁴⁾ oder vollständig³³⁾ stereospezifisch. In einem 1.4-Diradikal als Zwischenstufe fehlt die räumliche Fixierung der Endgruppen, so daß Ringschluß und Rotation vergleichbare Geschwindigkeiten besitzen. Derartige Cycloadditionen sind allenfalls schwach stereoselektiv³⁵⁾.

28) R. Hoffmann und R. B. Woodward, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2046 (1965).

29) R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell und R. Gleiter, zur Veröffentlichung eingereicht.

30) Eine analoge Diskussion für die Wechselwirkung von Substituenten mit den p-Orbitalen des Methylens, die zu „1,1-Dipolen“ führt, geben R. Gleiter und R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5457 (1968).

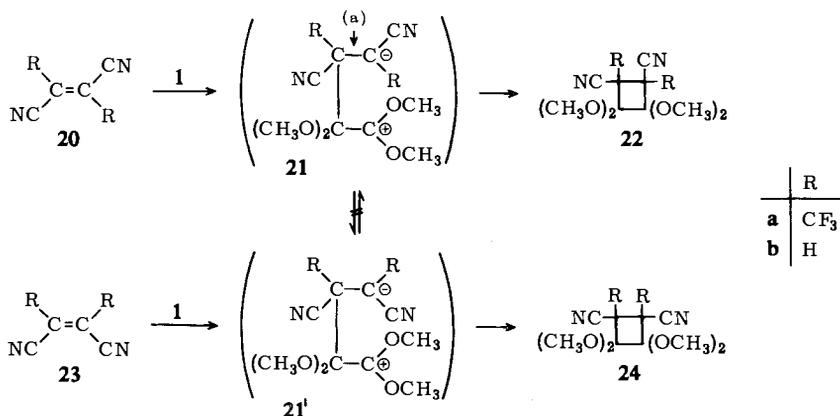
31) Vgl. l. c. 32), Fußnote 15a).

32) P. D. Bartlett und A. P. Schaap, J. Amer. chem. Soc. **92**, 3223 (1970).

33) R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 312 (1969).

34) S. Proskow, H. E. Simmons und T. L. Cairns, J. Amer. chem. Soc. **88**, 5254 (1966).

35) L. K. Montgomery, K. Schueller und P. D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. **86**, 622 (1964).



Aus diesen Gründen ist der sterische Verlauf der Cycloadditionen von **1** an die *cis-trans*-isomeren Olefine **20a** und **23a** von Interesse. Bei der Umsetzung von **1** mit **20a** erhielt man zu 66% das Addukt **22a**, ausgehend von **23a** in 94proz. Ausbeute das Cyclobutan-Derivat **24a**, ohne daß sich in den Reaktionsgemischen anhand der ¹⁹F-Kernresonanzspektren die Anwesenheit des jeweils anderen Epimeren nachweisen ließ (Erfassungsgrenzen 1%). Die Konfigurationszuordnung der Addukte beruht auf der Annahme, daß die Konfiguration bei der Cycloaddition erhalten bleibt. Entsprechend dieser Zuordnung erscheint das ¹⁹F-Kernresonanzsignal der *trans*-Verbindung **22a** um 1.5 ppm bei höherem Feld gegenüber dem Signal der *cis*-Verbindung **24a** (vgl. l. c.³⁴).

Der stereospezifische Verlauf der Cycloaddition zeigt, daß in der Zwischenstufe **21a** die Rotation um die Bindung (a) nicht mit dem Ringschluß zum Cyclobutan konkurrieren kann. Da für die Geschwindigkeit der Rotation die Trägheitsmomente maßgeblich sind, sollte ein leichter Rest wie etwa die H—C—CN-Gruppe eine größere Chance für eine Rotation besitzen als die CF₃—C—CN-Gruppe. Allerdings ist bei der Addition von **1** an **20b** bzw. **23b** im Falle einer Reaktion über einen 1.4-Dipol die negative Ladung in **21** weniger gut stabilisiert, was die Lebensdauer von **21b** herabsetzen dürfte. Auch mit **20b** und **23b** erbrachte die Addition an **1** jeweils nur ein Addukt **22b** (56%) bzw. **24b** (63%), wobei laut ¹H-NMR-Spektrum (Erfassungsgrenze 5%) die Reaktion voll stereospezifisch verlaufen war.

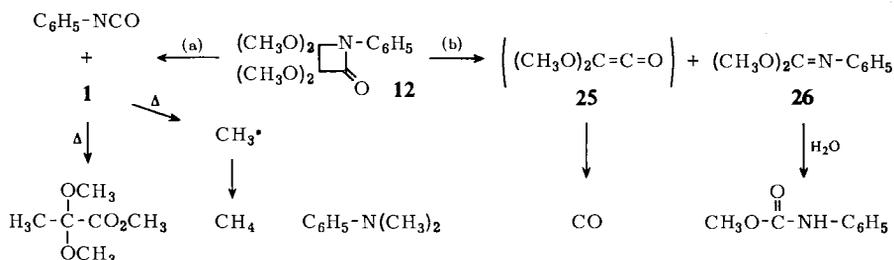
Die beobachtete Stereospezifität der Cycloaddition spricht, bei Annahme eines zweistufigen Reaktionsablaufs, für einen 1.4-Dipol (**21**) als Zwischenstufe, beweist dessen Auftreten jedoch nicht. Versuche¹⁶, bei den Reaktionen von **1** einen 1.4-Dipol in einer Drei-Komponenten-Cycloaddition^{33,36} nachzuweisen, scheiterten daran, daß kein geeignetes Dipolarophil gefunden wurde, das sowohl gegen **1**, als auch dem elektrophilen Partner gegenüber inert ist. Unabhängig aber von der Natur der Zwischenstufe zeigt sich, daß einigen der hier untersuchten Reaktionen die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes vorgeschaltet ist, da beim Mischen von **1** mit **20b** oder **23b** ockerfarbene bzw. mit **20a** und **23a** violette Färbungen auftraten.

³⁶ M. Morikawa und R. Huisgen, Chem. Ber. **100**, 1616 (1967) und frühere Mitteilungen.

Spaltung einiger Addukte

Cyclobutane lassen sich thermisch und z. T. auch photochemisch in zwei Olefine spalten. Heteroanaloge Vierringe verhalten sich entsprechend. Wurde der Vierring durch eine 2+2-Cycloaddition aufgebaut, so kann die 2+2-Cycloreversion zu den ursprünglichen Komponenten, aber auch zu dem anderen möglichen Paar ungesättigter Verbindungen führen³⁷⁾. Die Thermolyse von **15b**^{23,38)} ergab fast quantitativ *N*-Aryl-kohlensäure-dimethylester-imid und Dimethylcarbonat.

Wesentlich komplexer verlief die thermische Spaltung von **12**, die im Hinblick auf die Entstehung von Dimethoxyketen untersucht wurde. Durch Erhitzen auf 200° entstanden die in der letzten Formelzeile aufgeführten Produkte:



Die Spaltung führte einmal über Weg (a) zu Phenylisocyanat und Tetramethoxy-äthylen, durch dessen Thermolyse 2,2-Dimethoxy-propionsäure-methylester und Methan entstanden³⁹⁾. Daß die Spaltung wahrscheinlich auch in der anderen Richtung (b) ablief, zeigte die Bildung von Carbanilsäure-methylester, der aus **26** bei der Aufarbeitung entstanden sein kann. Da Phenylisocyanat unter den angewandten Bedingungen nicht decarboxyliert, könnte das zu 50% anfallende Kohlenmonoxid entweder einer thermischen Zersetzung des Dimethoxyketens (**25**) oder einer unmittelbaren Spaltung von **12** entstammen. Ersteres ist aber wahrscheinlicher, denn bei der Pyrolyse von **12** in Gegenwart von Methanol wurde nur noch maximal 15% der ursprünglichen Kohlenmonoxid-Menge freigesetzt, was am einfachsten damit zu deuten ist, daß **25** von Methanol zu Dimethoxy-essigsäure-methylester abgefangen wurde⁴⁰⁾. Dessen Isolierung ist aber allein noch kein Beweis für das intermediäre Auftreten von **25**. Denn Tetramethoxy-äthylen, das andere Spaltprodukt von **12**, addiert Methanol zu Pentamethoxy-äthan³⁹⁾, das thermisch unter den angewandten Bedingungen beträchtlich zu Dimethoxy-essigsäure-methylester zerfällt, wie ein Kontrollversuch zeigte. Über die Art der Bildungsweise von *N,N*-Dimethyl-anilin bei der Pyrolyse von **12** liegen bisher keine Anhaltspunkte vor.

Noch um Einiges komplexer verlief die Photolyse von **12**, obwohl die photochemische Spaltung von Azetidinonen häufig recht sauber abläuft⁴¹⁾.

Bei der Bestrahlung von **12** in Cyclohexan resultierten 77% **26**, das durch eine photochemische Spaltung nach Weg (b) entstanden sein könnte. Als weitere Produkte fielen Kohlenmonoxid und *N*-Methyl-trimethoxy-acetanilid (**27a**) (15%) an. Letzteres

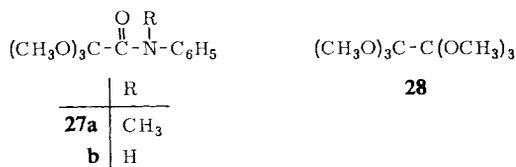
³⁷⁾ Siehe z. B. *H. Staudinger* und *E. Sutter*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1092 (1920).

³⁸⁾ Aus der Dissertation *J. Schneider*, Univ. Heidelberg 1966; vgl. *R. W. Hoffmann* und *J. Schneider*, Chem. Ber. **100**, 3689 (1967).

³⁹⁾ *R. W. Hoffmann*, *J. Schneider* und *H. Häuser*, Chem. Ber. **99**, 1892 (1966).

⁴⁰⁾ Dieses Argument setzt voraus, daß sich die Konkurrenz zwischen den Spaltungswegen (a) und (b) bei Zugabe von Methanol nicht wesentlich verändert.

⁴¹⁾ *M. Fischer*, Chem. Ber. **101**, 2669 (1968).



war in 61 Proz. Ausbeute das Hauptprodukt der Photolyse von **12** in Methanol. Dabei erhielt man aber keinen Dimethoxy-essigsäure-methylester, der photostabil ist, so daß das Auftreten von **25** bei der Photolyse von **12** wenig wahrscheinlich ist. Als Nebenprodukt fielen 5% **27b** und 10% **28** an. Im Ganzen nimmt also die Photolyse von **12** in Methanol einen deutlich anderen Verlauf als in Cyclohexan. Über den mechanistischen Ablauf kann anhand der vorliegenden Daten nichts Definitives gesagt werden.

Herrn Dr. H. E. Simmons, E. I. DuPont De Nemours & Co, danken wir vielmals für die Überlassung von Proben der hier eingesetzten 1.2-Bis-trifluormethyl-1.2-dicyan-äthylene. Herrn Dr. H. P. Latscha, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, gilt unser Dank für die Messung der ^{19}F -Kernresonanzspektren. Diese Untersuchung wurde in großzügiger Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* gefördert und durch Chemikalienspenden von der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* und von der *Shell-Niederland-Chemie* unterstützt. Diesen Institutionen möchten wir auch hier herzlich danken.

Beschreibung der Versuche⁴²⁾

1. 3.3.4.4-Tetramethoxy-1.1.2.2-tetracyan-cyclobutan (**3**): 1.4 g (9.4 mMol) **1** und 0.75 g (5.8 mMol) frisch sublimiertes *Tetracyan-äthylene* wurden in Unkenntnis des an sich raschen Reaktionsablaufs 18 Stdn. auf 80° erwärmt, wobei sich das Addukt unter Braunfärbung abschied. Nach dem Waschen mit wenig Essigester blieben 0.99 g (63%) farbloses **3** vom Schmp. 179° zurück.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{O}_4$ (276.3) Ber. C 52.17 H 4.38 N 20.28

Gef. C 52.45 H 4.55 N 20.60 Mol.-Gew. 272 (osmometr. in Aceton)

IR (KBr): 2120/cm (CN).

NMR (CH_3CN): τ 6.40 (OCH₃).

2. 3.3.4.4-Tetramethoxy-2.2-dimethyl-1.1-dicyan-cyclobutan: Das durch 24stdg. Erhitzen von 819 mg (5.5 mMol) **1** mit 585 mg (5.5 mMol) *Isopropyliden-malodinitril*⁴³⁾ auf 80° resultierende braune Öl wurde an 150 g Kieselgel mit Tetrachlorkohlenstoff/Äther-Gemischen chromatographiert. Als erste Fraktion erhielt man ein farbloses Öl, das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther (60–70°) 530 mg (38%) 3.3.4.4-Tetramethoxy-2.2-dimethyl-1.1-dicyan-cyclobutan vom Schmp. 150–152° ergab.

$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ (254.3) Ber. C 56.68 H 7.13 N 11.02 4OCH₃ 48.82

Gef. C 57.00 H 7.03 N 11.29 OCH₃ 48.34

IR (KBr): 2260/cm (CN), schwach.

NMR (CDCl_3): s bei τ 6.50, 6.63, 8.57 im Verhältnis 1:1:1.

⁴²⁾ Die Schmelzpunktangaben sind korrigiert. Die Umsetzungen mit **1** wurden alle unter trockenem Reinstickstoff ausgeführt.

⁴³⁾ F. S. Prout, J. org. Chemistry **18**, 928 (1953).

3. *Umsetzung von 1 mit Keten*: Das aus Aceton in einer Ketenlampe bereitete *Keten* wurde erst durch eine Kühlfalle von -20° , dann bei Raumtemp. durch 3.45 g (23.3 mMol) **1** geleitet. Nach 4stdg. Einleiten wurde der Ansatz destilliert: Bei $47-52^{\circ}/0.5$ Torr gingen 3.18 g (72%) eines Adduktgemisches über. Das IR-Spektrum (Film) zeigte starke Banden bei 1800 (C=O von **5**) und 1720/cm (C=C von **4**). Das NMR-Spektrum (CCl₄) zeigte ein AB-Multiplett bei τ 5.75 und 5.95 ($J = 3$ Hz) (=CH₂ von **4**), mehrere Singulettts bei τ 6.6–6.75 (OCH₃) und ein Singulett bei τ 7.15 (CH₂ von **5**) im Verhältnis 1 : 12 : 1.

Hydrolyse: 1.0 g des Adduktgemisches (entsprechend etwa 2.5 mMol **5**) wurden mit 3 ccm 20proz. *Salzsäure* 1 Stde. geschüttelt, wobei die organ. Phase unter Erwärmung in Lösung ging. Nach Zugabe weiterer 5 ccm Salzsäure extrahierte man 3 mal mit je 3 ccm Äther, trocknete die Extrakte über Natriumsulfat und zog das Lösungsmittel ab. Die hellbraune Kristallmasse wurde 2 mal aus Methylenchlorid und einmal aus Äther umkristallisiert, wobei man 60 mg (ca. 25%) *1-Hydroxy-cyclobuten-(1)-dion-(3.4)* (**9**) vom Zers.-P. $145-150^{\circ}$ erhielt.

C₄H₂O₃ (98.1) Ber. C 49.00 H 2.05 Gef. C 48.77 H 2.15

IR (Nujol): 3100, 2400 (breit), 1880, 1800, 1740, 1680, 1100 und 870/cm.

NMR (Aceton): s bei τ 1.1 und 1.3 im Verhältnis 1 : 1.

UV (H₂O): λ_{\max} 226 nm (lg $\epsilon = 4.3$), 256 (3.8).

4. *3.3.4.4-Tetramethoxy-2-diphenylmethylen-oxetan (10)*: Durch zweitägiges Erwärmen von 1.1 g (7.6 mMol) **1** und 1.5 g (7.8 mMol) *Diphenylketen* in 10 ccm wasserfreiem Dioxan auf $60-70^{\circ}$ gewann man nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus wenig Äther 1.2 g (45%) farbloses **10** vom Schmp. 145° .

C₂₀H₂₂O₅ (342.4) Ber. C 70.15 H 6.43

Gef. C 69.92 H 6.44 Mol.-Gew. 341 (osmometr. in Benzol)

IR (KBr): 1680/cm.

NMR (CDCl₃): m τ 2.5–2.9; s 6.5 und 6.9 wie 5 : 3 : 3.

UV (Hexan): λ_{\max} 260 nm (lg $\epsilon = 4.3$), Schulter bei 230 nm (4.1).

Massenspektrum: Intensive Signale bei m/e 342, 142, 133 und 165.

Bromierung: Zur eiskalten Lösung von 200 mg (0.58 mMol) **10** in 15 ccm wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff tropfte man unter Rühren so lange eine *Brom-Lösung* im gleichen Solvens, als diese noch momentan entfärbt wurde. Nach dem Einengen erhielt man durch Kristallisation bei -20° farblose Nadeln vom Schmp. $39-40^{\circ}$. Durch 2maliges Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff resultierten 123 mg (52%) *4-Brom-2.2-dimethoxy-3-oxo-4.4-diphenyl-buttersäure-methylester (11)* vom Schmp. 40° .

C₁₉H₁₉BrO₅ (407.3) Ber. C 56.03 H 4.70 Gef. C 56.76 H 4.58

IR (Nujol): 1760, 1730, 1085/cm.

NMR (CDCl₃): m τ 2.5–2.7, s 6.17 und 6.85 im Verhältnis 10 : 3 : 6.

5. *3.3.4.4-Tetramethoxy-1-phenyl-azetidinon-(2) (12)*: Nach 36stdg. Erhitzen von 0.60 g (4.0 mMol) **1** mit 0.48 g (4.0 mMol) *Phenylisocyanat* auf $80-90^{\circ}$ gewann man durch Destillation bei $132^{\circ}/0.01$ Torr 0.82 g (76%) **12**, das aus Petroläther bei -20° kristallisierte. Schmp. 46° .

C₁₃H₁₇NO₅ (267.3) Ber. C 58.42 H 6.41 N 5.24

Gef. C 58.70 H 6.24 N 5.24 Mol.-Gew. 258 (osmometr. in Aceton)

IR (Film): 1775/cm.

NMR (CCl₄): m τ 2.3–3.0 und zwei s bei 6.39 und 6.43 wie 5 : 6 : 6.

6. 3.3.4.4-Tetramethoxy-1.2-diazetidindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (**13a**): Eine Lösung von 2.25 g (13 mMol) *Azodicarbonsäure-diäthylester* in 30 ccm wasserfreiem Toluol wurde zu 2.1 g (14 mMol) **1** getropft und zunächst 12 Std. bei 50–60°, dann noch 8 Std. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieben 4.15 g (95%) farbloses **13a** kristallin zurück. Je einmal aus Essigester und aus Methanol umkristallisiert: Schmp. 111°.

$C_{12}H_{22}N_2O_8$ (322.3) Ber. C 44.72 H 6.88 N 8.69

Gef. C 44.78 H 7.01 N 8.89 Mol.-Gew. 323 (osmometr. in Aceton)

IR (KBr): 1735 und 1758/cm.

NMR (CCl_4): q τ 5.82 ($J = 7$ Hz), s 6.55 und t 8.72 ($J = 7$ Hz) wie 2 : 6 : 3.

7. 3.3.4.4-Tetramethoxy-1.2-diazetidindicarbonsäure-(1.2)-dibenzylester (**13b**): Zu 1.1 g (7.5 mMol) **1** tropfte man langsam eine Lösung von 2.0 g (6.7 mMol) *Azodicarbonsäure-dibenzylester*⁴⁴⁾ in 30 ccm wasserfreiem Toluol. Nach 12stdg. Erwärmen auf 60° wurde auf 10 ccm eingengt, wobei 2.6 g (86%) **13b** auskristallisierten. Aus Äther Schmp. 99–100°.

$C_{22}H_{26}N_2O_8$ (446.5) Ber. C 59.19 H 5.87 N 6.27 Gef. C 58.60 H 5.92 N 6.56

IR (KBr): 1750/cm.

NMR ($CDCl_3$): m τ 2.6–2.8; breite s bei 4.78 und 6.50, wie 5 : 2 : 6.

8. 3.3.4.4-Tetramethoxy-2-phenyl-1.2-oxazetidindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (**15a**): Eine Lösung von 1.50 g (14 mMol) *Nitrosobenzol* in 20 ccm wasserfreiem Dioxan verblaßte nach dem Versetzen mit 2.1 g (14 mMol) **1** unter Erwärmung in wenigen Minuten. Nach 1 Stde. bei 40° zog man das Lösungsmittel ab, wobei 3.6 g (100%) **15a** vom Schmp. 81° zurückblieben, aus Äthanol Schmp. 82 bis 83°.

$C_{12}H_{17}NO_5$ (255.3) Ber. C 56.46 H 6.71 N 5.49

Gef. C 56.69 H 6.74 N 5.62 Mol.-Gew. 259 (osmometr. in Aceton)

NMR (CCl_4): m bei τ 2.7–3.3 und zwei s bei 6.49 und 6.62 wie 5 : 6 : 6.

9. 3.3.4.4-Tetramethoxy-2-[4-chlor-phenyl]-1.2-oxazetidindicarbonsäure-(1.2)-diäthylester (**15b**)³⁸⁾: 1.50 g (10.6 mMol) 4-Chlor-nitrosobenzol in 5 ccm wasserfreiem Dioxan reagierten mit 1.66 g (11.6 mMol) **1** unter Erwärmung und kurzzeitiger intensiver Grün-Färbung. Nach dem Versetzen mit 30 ccm Petroläther (40–60°) kristallisierte man das Addukt bei –78°. Aus Äther/Petroläther (40 bis 60°) unter Stickstoff gewann man 2.42 g (76%) **15b** vom Schmp. 114–116°.

$C_{12}H_{16}ClNO_5$ (289.7) Ber. C 49.75 H 5.57 Cl 12.24 Gef. C 49.46 H 5.41 Cl 12.47

NMR (CCl_4): AA'BB' m bei τ 2.92 ($J = 9$ Hz) und s bei 6.48 und 6.61 wie 2 : 3 : 3.

15b zersetzte sich an der Luft u. a. zu 4.4'-Dichlor-azoxybenzol, das durch Schmp. und Misch-Schmp. von 153–154° charakterisiert wurde.

10. Umsetzungen von **1** mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester

a) 3.3.4.4-Tetramethoxy-cyclobuten-(1)-dicarbonäure-(1.2)-dimethylester (**18**): Nach dem Eintropfen einer Lösung von 1.4 g (10 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 30 ccm wasserfreiem Dioxan zu 1.45 g (9.8 mMol) **1** erwärmte man 24 Std. auf 40–50°. Nach Abziehen des Dioxans i. Vak. wurde an 150 g Kieselgel mit Petroläther (40–60°)/Äther-Gemischen (4 : 1 bis 1 : 1) chromatographiert. Dabei wurden 1.49 g (52%) **18** als farblose Flüssigkeit eluiert.

$C_{12}H_{18}O_8$ (290.3) Ber. C 49.65 H 6.25 Gef. C 49.85 H 6.41

IR (Film): 1728 und 1652/cm.

NMR (CCl_4): s bei τ 6.20 und 6.59 wie 1 : 2.

⁴⁴⁾ G. W. Kenner und R. J. Stedman, J. chem. Soc. [London] **1952**, 2089.

b) *1.1.4.4-Tetramethoxy-butadien-(1.3)-dicarbonsäure-(2.3)-dimethylester (19)*: 2.30 g (15.5 mMol) **1** wurden mit einer Lösung von 1.99 g (14 mMol) *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* in 20 ccm wasserfreiem Dioxan vereinigt und einen Tag auf 40–50° erwärmt. Nach Abziehen des Dioxans gewann man durch Destillation bei 150°/0.01 Torr 3.01 g (78%) **19** als farblose Flüssigkeit mit n_D^{20} 1.5021.

$C_{12}H_{18}O_8$ (290.3) Ber. C 49.65 H 6.25

Gef. C 49.44 H 6.31 Mol.-Gew. 290 (osmometr. in Aceton)

IR (Film): 1710 breit und 1630–1610/cm.

NMR (CCl_4): gleich intensive s bei τ 6.18, 6.38 und 6.45.

Abbau: Zu 250 mg (8.6 mMol) **19** in 3 ccm Dioxan tropfte man unter Rühren 3.5 ccm 10proz. wäbr. Salzsäure, worauf nach kurzer Zeit 190 mg (84%) *Äthan-tetracarbonsäure-(1.1.2.2)-tetramethylester* vom Schmp. 135° (Lit.⁴⁵): 136°) auskristallisierten.

$C_{10}H_{14}O_8$ (262.2) Ber. C 45.81 H 5.38 Gef. C 45.89 H 5.61

IR (KBr): 1755 und 1725/cm.

NMR ($CDCl_3$): s bei τ 6.27 und 5.82 wie 6: 1.

11. *3.3.4.4-Tetramethoxy-1t.2c-bis-trifluormethyl-1r.2t-dicyan-cyclobutan (22a)*: Die beim Mischen von 1.09 g (7.35 mMol) **1** mit 1.50 g (7.35 mMol) **20a**³⁴) einsetzende Reaktion wurde durch äußeres Kühlen gemäßig. Dabei verschwand die tief violettblaue Färbung nach wenigen Minuten. Durch Umkristallisieren des Kristallbreis aus Petroläther (60–70°) gewann man 1.66 g (66%) farbloses **22a** vom Schmp. 180–181°.

$C_{12}H_{12}F_6N_2O_4$ (362.2) Ber. C 39.79 H 3.50 N 7.73 4OCH₃ 34.27

Gef. C 40.11 H 3.39 N 7.64 OCH₃ 34.43

IR (KBr): Keine Absorption im Bereich um 2200/cm.

¹⁹F-NMR ($CHCl_3$ gegen $CFCl_3$ als inneren Standard): s bei –14.6 ppm, bezogen auf CF_3CO_2H als äußeren Standard.

12. *3.3.4.4-Tetramethoxy-1t.2t-bis-trifluormethyl-1r.2c-dicyan-cyclobutan (24a)*: 520 mg (3.5 mMol) **1** und 750 mg (3.5 mMol) **23a**³⁴) wurden wie unter 11. umgesetzt: 1.19 g (94%) farbloses **24a** vom Schmp. 183–184°.

$C_{12}H_{12}F_6N_2O_4$ (362.2) Ber. C 39.79 H 3.50 N 7.73 4OCH₃ 34.27

Gef. C 39.99 H 3.55 N 7.79 OCH₃ 33.94

IR (KBr): Keine Absorption im Bereich um 2200/cm.

NMR (wie unter 11.): s bei –16.1 ppm.

13. *3.3.4.4-Tetramethoxy-1r.2t-dicyan-cyclobutan (22b)*: Die ockergelbe Mischung von 1.55 g (10.5 mMol) **1** und von 765 mg (9.8 mMol) *Fumarsäuredinitril (20b)*⁴⁶) wurde 3 Tage auf 100° erhitzt. Die bei –5° ausfallenden Kristalle wurden mit kaltem Äther gewaschen und aus Tetrachlorkohlenstoff mit etwas Carboraffin umkristallisiert: 1.23 g (56%) farbloses **22b** vom Schmp. 136–138°.

$C_{10}H_{14}N_2O_4$ (226.2) Ber. C 53.09 H 6.24 N 12.38 4OCH₃ 54.87

Gef. C 52.94 H 6.36 N 12.48 OCH₃ 55.02

IR (KBr): 2260, 1450, 990/cm.

NMR ($CDCl_3$): s jeweils bei τ 6.78, 6.66 und 6.53 wie 3: 3: 1.

⁴⁵ C. A. Bischoff, Ber. dtsh. chem. Ges. **29**, 1276 (1896).

⁴⁶ R. P. Linstead und M. Whalley, J. chem. Soc. [London] **1952**, 4839.

14. 3.3.4.4-Tetramethoxy-Ir.2c-dicyan-cyclobutan (**24b**): Die ockergelbe Mischung von 1.55 g (10.5 mMol) **1** und von 780 mg (10 mMol) Maleinsäuredinitril (**23b**)⁴⁶⁾ wurde einen Tag auf 100° erhitzt. Aus der schwarzen Masse wurden nach Versetzen mit Äther bei -5° 937 mg **24b** kristallisiert. Durch Chromatographie der Mutterlauge an 100 g Kieselgel gewann man weitere 480 mg, entspr. einer Gesamtausb. von 1.42 g (63%). Aus Tetrachlorkohlenstoff resultierte farbloses **24b** vom Schmp. 108–109°.

C₁₀H₁₄N₂O₄ (226.2) Ber. C 53.09 H 6.24 N 12.38 4OCH₃ 54.87

Gef. C 52.97 H 5.92 N 12.57 OCH₃ 54.73

IR (KBr): 2250, 1440, 1070 und 980/cm.

NMR (CDCl₃): s jeweils bei τ 6.67, 6.61 und 6.49 wie 3 : 3 : 1.

15. Thermolyse von 3.3.4.4-Tetramethoxy-2-[4-chlor-phenyl]-1.2-oxazetidin (**15b**)³⁸⁾: 1.61 g (5.5 mMol) **15b** wurden in 3 ccm wasserfreiem Anisol 3 Stdn. unter Stickstoff auf 150–160° erhitzt. Das Anisol wurde dann bei Normaldruck weitgehend abdestilliert. Im Destillat bestimmte man den Gehalt an Dimethylcarbonat gaschromatographisch (1.5 m Carbowax 20 M-Säule, 70°, 60 ccm He/Min.) zu 0.47 g (95%). Bei der anschließenden Vak.-Destillation des Rückstandes erhielt man 1.02 g (92%) *N*-[4-Chlor-phenyl]-kohlen säure-dimethylester-imid vom Sdp._{0.1} 75–76°.

C₉H₁₀ClNO₂ (199.6) Ber. C 54.15 H 5.05 Cl 17.76 Gef. C 54.39 H 5.15 Cl 17.76

IR (Film): 1665/cm.

NMR (CCl₄): AA'BB' m bei τ 3.01 (*J* = 9 Hz) und s bei 6.21 wie 2 : 3.

16. Pyrolyse von 3.3.4.4-Tetramethoxy-1-phenyl-azetidinon-(2) (**12**)

a) *In Substanz*: In einem Bombenrohr (ca. 50 ccm Inhalt) wurden 3.00 g (12.5 mMol) **12** unter trockenem Stickstoff 7 Stdn. auf 200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres entwichen 460 ccm Gas, das, wie die gaschromatographische Untersuchung (2 m-Säule Molekularsieb A 5, 62°, 85 ccm He/Min.) zeigte, ca. 13 mMol Methan und ca. 7 mMol Kohlenmonoxid enthielt. Der Pyrolyserückstand wurde mit Methylenchlorid gelöst und fraktioniert: Die erste Fraktion bis 120°/20 Torr (250 mg) bestand laut Gaschromatogramm (6 m-Säule mit Silikon-gummi SE 30, 150°, 200 ccm He/Min.) vorwiegend aus 2.2-Dimethoxy-propionsäure-methylester. Eine abgetrennte Probe war im IR- und NMR-Spektrum mit authent. Material³⁹⁾ identisch.

Die zweite Fraktion bis 180°/20 Torr (450 mg) ergab bei der gaschromatographischen Auftrennung (wie für 1. Fraktion) 50 mg *N,N*-Dimethyl-anilin, 90 mg Carbanilsäure-methylester vom Schmp. und Misch-Schmp. 45° und 100 mg einer farblosen Flüssigkeit.

IR (Film): 3500, 1720, 1675, 1600, 1500, 765 und 695/cm.

NMR (CCl₄): m bei τ 2.5–3.0, s jeweils bei τ 1.55, 6.32 und 6.70 wie 10 : 1 : 3 : 6.

Möglicherweise handelte es sich dabei um Dimethoxy-malonsäure-methylester-halbanilid.

b) *In Methanol*: 1.00 g (4.1 mMol) **12** wurden in 3 ccm wasserfreiem Methanol wie oben pyrolysiert, wobei nur 20 ccm Gas freigesetzt wurden. Aus der Pyrolyse-Lösung ließen sich gaschromatographisch (wie oben) Dimethoxy-essigsäure-methylester und Pentamethoxy-äthan (1 : 3) abtrennen und durch Vergleich der IR-Spektren mit authent. Material³⁹⁾ identifizieren. Die Anwesenheit von Orthoameisensäure-trimethylester wurde durch den Vergleich der Retentionszeiten mit authent. Material wahrscheinlich gemacht.

c) *Kontrolle*: Je 100 mg Dimethoxy-essigsäure-methylester und Pentamethoxy-äthan wurden wie oben in 1 ccm Methanol pyrolysiert. Die gaschromatographische Untersuchung (wie oben) zeigte, daß Pentamethoxy-äthan sich zu 2/3 in Dimethoxy-essigsäure-methylester umgewandelt hatte. Letzterer erwies sich als thermisch stabil.

17. *Photolyse* von 3.3.4.4-Tetramethoxy-1-phenyl-azetidinon-(2) (**12**)

a) *In Cyclohexan*: Bei der 18stdg. Bestrahlung von 3.0 g (11 mMol) **12** in 170 ccm wasserfreiem Cyclohexan mit einem Hg-Hochdruckbrenner Q 81 der Quarzlampen GmbH Hanau in einer Quarz-Umlaufapparatur⁴⁷⁾ wurden 300 ccm (ca. 12 mMol) Gas freigesetzt, das, wie qualitativ geprüft wurde, *Kohlenmonoxid* enthielt. In dem durch Abziehen des Lösungsmittels gewonnenen Rückstand ließen sich gaschromatographisch mit Benzoesäure-äthylester als innerem Standard (1.5 m-Säule mit Silikongummi SE 30, 150°, 60 ccm He/Min.) 77% *N-Phenyl-kohlensäure-dimethylester-imid* (**26**) und 15% *N-Methyl-trimethoxy-acetanilid* (**27a**) nachweisen. Durch präparative Gaschromatographie (wie unter 16.) wurde eine Probe **26** abgetrennt und anhand der IR- und NMR-Spektren identifiziert. Ebenso wurde **27a** abgetrennt; Sdp._{0.01} 63°.

C₁₂H₁₇NO₄ (239.3) Ber. C 60.24 H 7.16 N 5.85 Gef. C 60.05 H 7.09 N 6.04

IR (Film): 1680, 1600/cm.

NMR (CCl₄): m bei τ 2.7–3.5, zwei s bei 6.24 und 6.88, wie 5 : 3 : 9.

b) *In Methanol*: 3.0 g (11 mMol) **12** wurden wie oben in wasserfreiem Methanol bestrahlt, wobei 270 ccm (ca. 11 mMol) Gas freigesetzt wurden. Das Lösungsmittel wurde bei 300 Torr über eine 20 cm lange Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Im Rückstand befanden sich laut Gaschromatogramm (wie oben) 10% *Hexamethoxy-äthan* (**28**), Spuren *Anilin* und *Dimethoxy-essigsäure-methylester*, sowie 61% *N-Methyl-trimethoxy-acetanilid* (**27a**). Aus den bis 100°/20 Torr flüchtigen Bestandteilen ließ sich **28** durch präparative Gaschromatographie (wie oben) abtrennen und durch Spektrenvergleich mit authent. Material⁴⁸⁾ identifizieren. Der Destillationsrückstand wurde an 150 g Kieselgel mit Petroläther/Äther-Gemischen (9 : 1 bis 1 : 1) chromatographiert. Nach 1.25 g (47%) **27a** wurden 0.13 g (5%) *Trimethoxy-acetanilid* (**27b**) eluiert, das nach 4maligem Umkristallisieren aus Cyclohexan bei 80–81° schmolz.

C₁₁H₁₅NO₄ (225.2) Ber. C 58.66 H 6.71 N 6.22 Gef. C 58.81 H 6.54 N 6.21

IR (KBr): 1680, 1600/cm.

NMR (CCl₄): breites s bei τ 1.82, m bei 2.3–2.7 und s bei 6.63, wie 1 : 5 : 9.

⁴⁷⁾ G. Wittig und H. F. Ebel, Liebigs Ann. Chem. **650**, 20 (1961).

⁴⁸⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. **100**, 3689 (1967).