

Reinhard W. Hoffmann*), Ulrich Bressel und Gertrud Mühl

Tetramethoxy-äthylen, IX¹⁾

Bildung und Reaktionen von 1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropanen

Aus den Instituten für Organische Chemie der Universitäten Heidelberg und Marburg

(Eingegangen am 23. Dezember 1971)

Die Cyclopropanierung von Tetramethoxy-äthylen (**1**) ergab nur geringe Mengen an 1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropan (**2**). Dihalogen-carbene addieren dagegen in guter Ausbeute an **1** zu den 1.1-Dihalogen-2.2.3.3-tetramethoxy-cyclopropanen (**11**), die thermisch leicht in die 2-Halogen-3.3-dimethoxy-acrylsäure-ester (**13**) umgewandelt werden.

Tetramethoxyethylene, IX¹⁾

Formation and Reactions of 1.1.2.2-Tetramethoxycyclopropanes

Cyclopropanation of tetramethoxyethylene (**1**) yields 1.1.2.2-tetramethoxycyclopropane (**2**) in only a low yield, whereas dihalocarbenes add readily to **1** under formation of 1.1-dihalo-2.2.3.3-tetramethoxycyclopropanes (**11**). These compounds thermally lose methyl halide to form methyl 2-halo-3.3-dimethoxyacrylates (**13**).

Als elektronenreiches Olefin reagiert Tetramethoxy-äthylen (**1**)²⁾ leicht mit Elektrophilen unter Addition oder Cycloaddition. Hier berichten wir über (1+2)-Cycloadditionen zu Tetramethoxy-cyclopropan-Derivaten.

1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropan

Zur Cyclopropanierung von **1** verwandten wir das elektrophile Bis(jodmethyl)-zink, sowohl in Form der *Simmons-Smith-Reaktion*³⁾ wie auch nach *Wittig* und *Wingler*⁴⁾. In jedem Fall verlief die Reaktion uneinheitlich und ergab in geringer Ausbeute ein Gemisch aus 1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropan (**2**), 2-Methoxy-acrylsäure-methylester (**3**) und 1-Methoxy-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (**4**).

Durch Umsetzung von **1** mit Bis(jodmethyl)-zink in Äther erhielt man im wesentlichen nur **4** (17%), dessen Bildung wir nachstehender Reaktionsfolge zuschreiben:

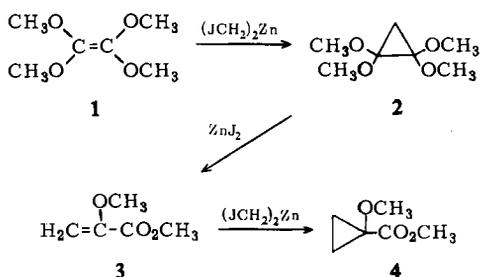
*) Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität Marburg, 355 Marburg, Lahnberge.

1) VIII. Mitteil.: R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus, H. Häuser und G. Mühl, Chem. Ber. **104**, 2611 (1971).

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

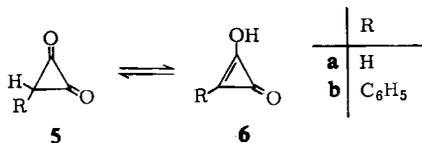
3) E. P. Blanchard und H. E. Simmons, J. Amer. chem. Soc. **86**, 1337 (1964); H. E. Simmons, E. P. Blanchard und R. D. Smith, ebenda **86**, 1347 (1964).

4) G. Wittig und F. Wingler, Chem. Ber. **97**, 2146 (1964).



Offensichtlich ist es das entstehende Zinkjodid, unter dessen Einfluß **2** weiter umgewandelt wird. Denn beim Erwärmen von **2** mit Zinkjodid auf 50° wurde **3** in 91 proz. Ausbeute erhalten. Diese für die Darstellung von **2** störende Wirkung des Zinksalzes ließ sich durch einen Zusatz von 1,2-Dimethoxy-äthan zurückdrängen, das mit Zinkjodid einen in Äther schwerlöslichen Komplex ergibt⁵⁾. Auf diese Weise gelang die Cyclopropanierung von **1** zu **2** mit 4–20% Ausbeute, während **3** und **4** nur noch mit 3–6 bzw. 10% Ausbeute anfielen. Bei der Umsetzung von **1** mit dem System Di-äthylzink/Methylenjodid in Äther⁶⁾ ließ sich die Ausbeute an **2** nicht über 13% steigern.

Das Tetramethoxy-cyclopropan **2** ist das Acetal des bislang noch unbekanntes Cyclopropanons (**5a**), das in seiner Enol-Form als vinyloge Carbonsäure⁷⁾ dem Tropolon entspricht. Die abgeleitete Verbindung **6b** ist entsprechend eine Säure mit $\text{p}K_a \approx 2$ ⁸⁾.



Angesichts der Säure-Empfindlichkeit von **6b** wäre eine Hydrolyse von **2** zu **6a** nur dann aussichtsreich, wenn diese unter milden Bedingungen gelingt. Es zeigte sich jedoch, daß sich **2** stärker noch als andere Cyclopropanon-acetale⁹⁾ einer sauren Hydrolyse widersetzt. So wurde **2** weder durch 1 stdg. Erhitzen in 11 *n* methanolischer Salzsäure noch von 60proz. Schwefelsäure bei 70° verändert. Erst bei 100° wurde es von 60proz. Schwefelsäure langsam abgebaut, wobei die geringe Ansatzgröße eine Charakterisierung der Produkte nicht zuließ.

Im Gegensatz zu diesen Beobachtungen steht die leichte Spaltung von **2** durch Zinkjodid (s. oben). Dies liegt nicht an der unterschiedlichen Wirkung einer Lewis-Säure im Gegensatz zu einer Brönsted-Säure. Denn **2** erwies sich gegenüber Bor-trifluorid-Ätherat auch bei 100° als inert. Vielmehr dürfte im Falle des Zinkjodids die zusätzliche Anwesenheit eines Nucleophils den Abbau von **2** auslösen, der auch

⁵⁾ G. Wittig und K. Schwarzenbach, Liebigs Ann. Chem. **650**, 1 (1962).

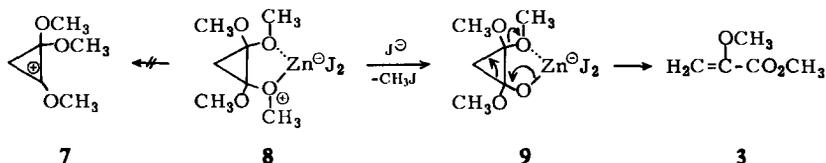
⁶⁾ J. Furukawa, N. Kawabata und J. Nishimura, Tetrahedron [London] **24**, 53 (1968).

⁷⁾ Berechnungen schätzen den $\text{p}K_a$ -Wert für **6a** zu ca. 2 ab: E. J. Smutny, M. C. Caserio und J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. **82**, 1793 (1960); R. West und D. L. Powell, ebenda **85**, 2577 (1963).

⁸⁾ D. G. Farnum, J. Chicks und P. E. Thurston, J. Amer. chem. Soc. **88**, 3075 (1966).

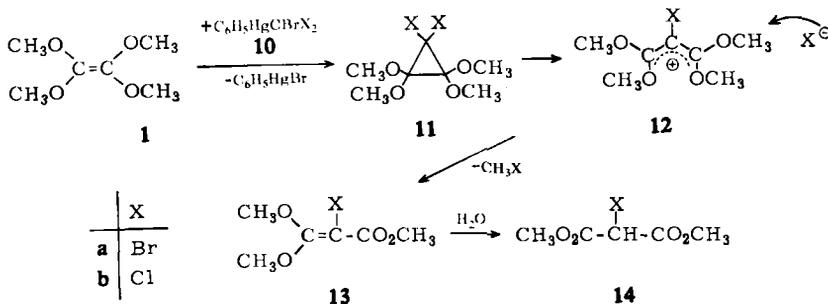
⁹⁾ S. M. Mc Elvain und P. L. Weyna, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2579 (1959).

mit Jodwasserstoffsäure in Eisessig gelingt. Damit kann man das Reaktionsgeschehen wie folgt formulieren¹⁰⁾, wobei der Komplex **8** aus **2** und der Lewis-Säure ZnJ_2 nur sehr schwer, wenn überhaupt, zum Cyclopropyl-Kation **7** zerfällt¹¹⁾, dagegen aber leicht nucleophil zu **9** entmethylert wird. Analogien für die Umwandlung **9** \rightarrow **3** sind bereits beschrieben¹²⁾.



1.1-Dihalogen-tetramethoxy-cyclopropane

Die 1.1-Dihalogen-tetramethoxy-cyclopropane **11** interessierten uns als Vorstufen zur Synthese des elektronenreichen Tetramethoxy-allens¹³⁾. Um eine Cyclopropanierung von **1** in einem aprotischen Medium zu erreichen, setzten wir **1** mit Tribrommethyl-phenylquecksilber (**10a**)¹⁴⁾ als Carben-Quelle in siedendem Benzol um. Danach isolierte man zu 85% Phenylquecksilberbromid, doch erhielt man nicht, wie erwartet, **11a**, sondern 59% Brommalonsäure-dimethylester (**14a**). Offensichtlich genügt bereits die Temperatur des siedenden Benzols, um bei **11a** die für 1.1-Dihalogen-cyclopropane typische^{11,15)} Ionisierung unter Ringöffnung zum Allyl-Kation (**12**) einzuleiten, der sich eine nucleophile Entmethylierung zu **13** anschließt.



In diesem Fall ist das entstehende Allyl-Kation durch vier Methoxygruppen stabilisiert, was sicher die Energie des zu **12** führenden Übergangszustandes erniedrigt¹¹⁾. Anschließend wird **12** durch das Halogenid nucleophil zu **13** entmethylert, dessen Hydrolyse bei der Aufarbeitung zu **14** führt.

¹⁰⁾ Herrn Prof. Dr. U. Schöllkopf danken wir für wesentliche Anregungen hinsichtlich der Formulierung des Reaktionsablaufs.

¹¹⁾ Vgl. U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **80**, 603 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 603 (1968).

¹²⁾ T. A. Geissman und R. I. Akawie, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 1993 (1951).

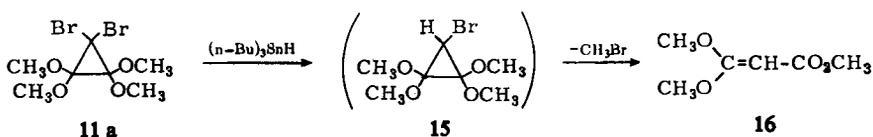
¹³⁾ Vgl. Kurzzmittel. R. W. Hoffmann und U. Bressel, *Angew. Chem.* **79**, 823 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 808 (1967).

¹⁴⁾ D. Seyferth, J. M. Burlitch, R. J. Minasz, J. Yick-Pui Mui, H. D. Simmons, A. J. H. Treiber und S. R. Dowd, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4259 (1965).

¹⁵⁾ L. Skattebøl, *J. org. Chemistry* **31**, 1554 (1966); F. Nerdel, J. Budrus, W. Brodowski, P. Hentschel, D. Klamann und P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* **710**, 36 (1967); R. Barlet und Y. Vo-Quang, *Bull. Soc. chim. France* **1969**, 3729.

Eine Ionisierung von **11** sollte bei der Chlorverbindung weniger leicht eintreten¹⁶⁾, doch erbrachte auch die Umsetzung von **1** mit Dichlorbrommethyl-phenyl-quecksilber (**10b**) nicht **11b**, sondern zu 74% **13b**, das sich zu **14b** hydrolysieren ließ. Eine Isolierung von **11** erschien nur dann aussichtsreich, wenn sich das Dihalogenacarbon bei tieferen Temperaturen auf **1** übertragen läßt. Da **1** gegenüber tert.-Butylalkohol inert ist¹⁸⁾, konnte man unter Verwendung von Kalium-tert.-butylat, tert.-Butylalkohol und Haloform¹⁹⁾ bei -10° **11b** mit 40% Ausbeute gewinnen. **11b** wandelte sich, wie erwartet, durch Erhitzen auf 110° zu 91% in **13b** um. In der gleichen Weise gelangte man auch mit 47proz. Ausbeute zu dem bereits bei Raumtemperatur zersetzlichen **11a**, das bei 80° unter exothermer Methylchlorid-Entwicklung 89% an **13a** ergab.

Die Monobrom-Verbindung **15** scheint noch zersetzlicher zu sein. Deswegen schlugen zahlreiche Versuche fehl, durch selektive Reduktion²⁰⁾ von **11a** zu **15** zu gelangen. So lief z. B. die Reduktion von **11a** mit einem Äquivalent Tributylzinnhydrid²¹⁾ bei Raumtemperatur nur langsam ab. Selbst bei kleinem Umsatz isolierte man bereits das Umlagerungsprodukt **16**.



Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* danken wir für großzügige Chemikalienspenden.

Beschreibung der Versuche

Alle Umsetzungen mit **1** wurden unter trockenem Reinstickstoff vorgenommen. Die Schmelzpunktangaben sind korrigiert.

1. *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen mit Bis(jodmethyl)-zink*: Eine aus 12 g (0.12 Mol) Nitrosomethylharnstoff, 30 ccm 50proz. Kalilauge und 75 ccm Äther bereitete Diazomethan-Lösung wurde über Natrium getrocknet und unter Rühren in einer Stickstoff-Atmosphäre zu einer Lösung von 6.4 g (20 mMol) wasserfreiem Zinkjodid in 60 ccm absol. Äther getropft, wonach der Äther i. Wasserstrahlvak. über einen mit Blaugel gefüllten Trockenturm weitgehend abgezogen wurde. Zu der so hergestellten Lösung von Bis(jodmethyl)-zink⁴⁾ wurde bei -30° unter Rühren eine Lösung von 1.59 g (10.7 mMol) Tetramethoxy-äthylen (**1**) in 5 ccm Äther auf einmal zugegeben. Beim Auftauen setzte exotherme Reaktion ein. Nach 1stdg. Erhitzen auf $40-50^\circ$ wurde mit verd. Ammoniak hydrolysiert. Nachdem die Zinksalze in Lösung gegangen waren, wurde die ammoniakal. Lösung mehr-

¹⁶⁾ Vergleiche die Temperatur für die Zersetzung von 1.1-Dichlor-2.2-diäthoxy-cyclopropan, 140° ⁹⁾; 1.1-Dibrom-2.2-diäthoxy-cyclopropan, 80° ¹⁷⁾.

¹⁷⁾ M. F. Dull und P. G. Abend, J. Amer. chem. Soc. **81**, 2588 (1959).

¹⁸⁾ R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, Chem. Ber. **99**, 1892 (1966).

¹⁹⁾ W. v. E. Doering und A. K. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. **76**, 6162 (1954).

²⁰⁾ R. Barlet und Y. Vo-Quang, Bull. Soc. chim. France **1969**, 3729.

²¹⁾ D. Seyferth, H. Yamazaki und D. L. Alleston, J. org. Chemistry **28**, 703 (1963).

mals mit Äther extrahiert, die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde durch präparative Gaschromatographie (6-m-Säule mit Carbowachs 20 M, 160°, 200 ccm Helium/Min.) aufgetrennt. Die Ausbeuten sind in der Tabelle zusammengestellt.

Umsetzungen von **1** mit $(\text{JCH}_2)_2\text{Zn}$

1	mMol ($\text{JCH}_2)_2\text{Zn}$	Lösungsmittel	Ausbeute (%)		
			2	3	4
11	20	Äther	—	—	17
9	30	Äther/Glykol- dimethyläther	15	—	9
12	15	Äther/Glykol- dimethyläther	4	6	—
12	50	Äther/Glykol- dimethyläther	12	3	10
50	50	Äther/Glykol- dimethyläther	20	5	—

1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropan (2): Sdp.₅₀ 78—80°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_4$ (162.2) Ber. C 51.84 H 8.70 4OCH_3 76.54 Gef. C 51.95 H 8.56 OCH_3 76.30
IR (Film): 1140, 1050/cm.

NMR (CCl_4): 2s τ 6.67 und 9.07 wie 6 : 1.

*2-Methoxy-acrylsäure-methylester (3)*²²: Sdp.₁₂ 51—52°.

$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ (116.1) Ber. C 51.72 H 6.94 Gef. C 51.68 H 6.91

IR (CCl_4): 1750, 1630/cm²³).

NMR (CCl_4): AB-System τ 4.75 und 5.50, 2s 6.27 und 6.40 wie 1 : 1 : 3 : 3.

*1-Methoxy-cyclopropan-carbonsäure-(1)-methylester (4)*²⁴: Sdp. 137—139°.

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ (130.2) Ber. C 55.33 H 7.75 2OCH_3 47.69 Gef. C 55.17 H 7.82 OCH_3 47.46
IR (Film): 3020, 1730—1750, 1150 und 1030/cm.

NMR (CCl_4): 2s τ 6.30 und 6.67 sowie m zwischen 8.67 und 9.13 wie 3 : 3 : 4.

2. Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (**1**) nach Simmons-Smith²⁵: Zu 1.9 g Zink-Kupfer-Paar in 20 ccm absol. Äther tropfte man eine Mischung aus 2.1 g (14 mMol) **1**, 7.6 g (29 mMol) Methylenjodid, 6 ccm absol. Äthylenglykol-dimethyläther und 10 ccm Äther. Nach 2stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde 3 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Anderntags wurde mit wäßrigem Ammoniak hydrolysiert. Nachdem der zunächst ausgefallene Niederschlag wieder gelöst war, wurden die Phasen getrennt und die wäßr. Phase noch dreimal mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Die gaschromatographische Abtrennung (s. oben) ergab 250 mg (11%) *1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropan (2)*, weiterhin gewann man 190 mg einer farblosen kristallinen Substanz vom Schmp. 38—40° sowie 180 mg eines farblosen Öls, die beide nicht näher charakterisiert wurden.

²² J. W. Baker, J. chem. Soc. [London] 1942, 520.

²³ Vgl. die ähnlichen Daten bei F. Lingens und B. Sprößler, Liebigs Ann. Chem. 709, 173 (1967).

²⁴ L. N. Owen und H. M. B. Somade, J. chem. Soc. [London] 1947, 1030.

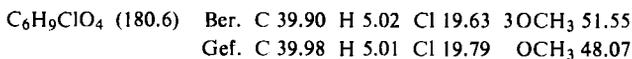
²⁵ Bearbeitet von B. Dittrich.

3. *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Diäthylzink/Methylenjodid:* Beim Eintropfen von 4.1 g (15 mMol) *Methylenjodid* in eine Mischung von 1.88 g (12.5 mMol) **1** und 1.14 g (8.5 mMol) *Diäthylzink* in 5 ccm wasserfreiem Äther setzte eine kräftige Reaktion ein. Anderntags goß man in 500 ccm verd. Salzsäure ein und extrahierte mehrfach mit Äther. Die Extrakte wurden über Molekularsieb getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde bei 20 Torr fraktioniert und die Fraktion vom Sdp. 80–90° gaschromatographisch (s. oben) gereinigt: 180 mg (13%) *1.1.2.2-Tetramethoxy-cyclopropan (2)*.

4. *Spaltung von Tetramethoxy-cyclopropan 2 mit Zinkjodid:* Beim 2stdg. Erhitzen von 1.00 g (6.17 mMol) **2** mit 1.50 g (4.70 mMol) wasserfreiem *Zinkjodid* auf 50° zeigte sich unter Braunfärbung eine Gasentwicklung. Das Reaktionsgemisch wurde mit verd. Ammoniak aufgenommen und mehrfach mit Äther extrahiert. Die Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Durch Destillation des Rückstandes bei 51–52°/12 Torr erhielt man 650 mg (91%) *2-Methoxy-acrylsäure-methylester (3)*, der mit dem unter 1. beschriebenen Produkt identisch war.

5. *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Tribrommethyl-phenyl-quecksilber (10a):* Eine Mischung aus 1.90 g (12.8 mMol) **1** und 6.80 g (12.8 mMol) **10a**²⁶⁾ wurde in 6 ccm Benzol unter Rühren 2 Stdn. zum Sieden erhitzt. Die schon während der Reaktion einsetzende Abscheidung von *Phenylquecksilberbromid* wurde im Kühlschrank vervollständig: 3.90 g (85%)₀. Durch fraktionierende Destillation der Mutterlauge erhielt man bei 75°/1 Torr 1.60 g (59%) *Brommalonsäure-dimethylester (14a)*, der im Siedepunkt, in der gaschromatographischen Retentionszeit und im NMR-Spektrum mit einer authent. Probe²⁷⁾ übereinstimmte.

6. *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Dichlorbrommethyl-phenyl-quecksilber (10b):* Beim 2stdg. Erhitzen einer Mischung von 930 mg (6.3 mMol) **1** und 2.78 g (6.3 mMol) **10b**²⁶⁾ in 7 ccm Benzol schied sich *Phenylquecksilberbromid* – 1.68 g (74%) nach Waschen mit Petroläther – ab. Das Filtrat wurde unter trockenem Stickstoff eingeeengt und bei 60°/1 Torr destilliert: 850 mg (74%) roher *2-Chlor-3.3-dimethoxy-acrylsäure-methylester (13b)*, der gaschromatographisch (6-m-Säule mit Silikongummi SE 30, 190°, 200 ccm Helium/Min.) gereinigt wurde:



IR (Film): 1715, 1615, 1290–1310, 1200 und 1095/cm.

NMR (CCl₄): 3 s τ 6.04, 6.18 und 6.28 wie 1 : 1 : 1.

Zur Charakterisierung wurde eine kleine Probe mit feuchtem Äther hydrolysiert, wobei *Chlormalonsäure-dimethylester (14b)* gebildet wurde, der in der Retentionszeit im Gaschromatogramm und im NMR-Spektrum mit einer authent. Probe²⁸⁾ übereinstimmte.

7. *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (1) mit Chloroform und Kalium-tert.-butylat:* 3.74 g (33.4 mMol) frisch sublimiertes *Kalium-tert.-butylat* wurden in 5 ccm n-Hexan suspendiert und mit 5.56 g (37.6 mMol) **1** versetzt. Zu der auf –10° gekühlten und gerührten Mischung wurden während 30 Min. 5 ccm (60 mMol) alkoholfreies *Chloroform* getropft, wobei sich unter Aufschäumen Kaliumchlorid abschied. Nach 1/2stdg. Nachrühren wurde das Salz durch Zugabe von wenig Wasser in Lösung gebracht, die organische Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und die wäßr. Phase noch zweimal mit Äther extrahiert. Nach Trocknen über Magnesiumsulfat erhielt man durch fraktionierende Destillation bei 45–47°/

²⁶⁾ D. Seyferth und J. M. Burlitch, J. organomet. Chem. **4**, 127 (1965).

²⁷⁾ E. P. Kohler, G. L. Heritage und A. L. MacLeod, Amer. chem. J. **46**, 217 (1911).

²⁸⁾ E. L. Hirst und A. K. Macbeth, J. chem. Soc. [London] **121**, 2169 (1922).

0.5 Torr 3.07 g (40%) *1.1-Dichlor-2.2.3.3-tetramethoxy-cyclopropan* (**11b**), das nach kurzer Zeit erstarrte. Eine Probe zeigte, aus wenig Petroläther (40–60°) umkristallisiert, den Schmp. 46–48°.

$C_7H_{12}Cl_2O_4$ (231.1) Ber. C 36.38 H 5.23 Cl 30.69 4OCH₃ 53.72
Gef. C 36.51 H 5.04 Cl 30.57 OCH₃ 53.10

IR (Film): 2980, 1450, 1225, 1138 und 1012/cm.

NMR (CDCl₃): δ 6.47.

Umlagerung: 257 mg (1.1 mMol) **11b** wurden 2 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden 180 mg (91%) **13b** als farblose Flüssigkeit vom Sdp.₁ 62° abdestilliert, die mit dem unter 6. beschriebenen Produkt identisch war.

8. *Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (I) mit Bromoform und Kalium-tert.-butylat*: Eine gerührte Suspension von 2.87 g (25.6 mMol) frisch sublimiertem Kalium-tert.-butylat in 25 ccm Petroläther wurde während 30 Min. zu einer bei –10° gerührten Lösung von 3.78 g (25.6 mMol) **I** und 6.47 g (25.6 mMol) Bromoform in 10 ccm Petroläther (40–60°) getropft. Nach 1stdg. Nachrühren wurden die ausgefallenen Salze mit wenig Wasser gelöst, die org. Schicht abgetrennt und mit wenig Wasser nachgewaschen. Die wäbr. Phase wurde noch zweimal mit Petroläther (40–60°) extrahiert, und die vereinigten Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Die Lösung wurde bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer eingengt, wobei **11a** bereits ausfiel. Nach Aufbewahren im Kühlschrank und Umkristallisieren aus Petroläther (40–60°) in der Kälte gewann man 3.84 g (47%) *1.1-Dibrom-2.2.3.3-tetramethoxy-cyclopropan* (**11a**) vom Schmp. 63–65°. Die Substanz ist bei Raumtemp. nur für kurze Zeit lagerfähig.

$C_7H_{12}Br_2O_4$ (320.0) Ber. C 26.27 H 3.78 Br 49.95 4OCH₃ 38.79
Gef. C 26.32 H 3.63 Br 49.06 OCH₃ 38.69

IR (Nujol): 1125, 1000/cm.

NMR (CDCl₃): δ 6.52.

Umlagerung: 640 mg (2 mMol) **11a** wurden in Substanz langsam auf 80° erhitzt, wobei unter Gasentwicklung heftige Reaktion einsetzte. Nach weiteren 2 Stdn. bei 80° wurden bei 92°/1 Torr 400 mg (89%) *2-Brom-3.3-dimethoxy-acrylsäure-methylester* (**13a**) abdestilliert.

$C_6H_9BrO_4$ (225.1) Ber. C 32.02 H 4.03 Br 35.51 3OCH₃ 41.37
Gef. C 32.54 H 4.19 Br 35.43 OCH₃ 42.22

IR (Film): 1710, 1595, 1280 und 1090/cm.

NMR (CCl₄): 3 scharfe δ 6.04, 6.18 und 6.28 wie 1 : 1 : 1.

Eine Probe wurde mit feuchtem Äther zum *Brommalonsäure-dimethylester* (**14a**) hydrolysiert, der mit dem unter 5. beschriebenen Produkt identisch war.

9. *Reduktion von 1.1-Dibrom-2.2.3.3-tetramethoxy-cyclopropan (11a) mit Tributylzinnhydrid*: Eine Lösung von 3.16 g (0.01 Mol) **11a** in 100 ccm absol. Petroläther (40–60°) wurde mit 2.75 ccm (0.01 Mol) Tributylzinnhydrid 1 Tag bei Raumtemp. belassen. Danach zeigte ein Dünnschichtchromatogramm (Chloroform) neben viel unumgesetztem **11a** zwei weitere Flecken. Nach 14tägigem Stehenlassen im Kühlschrank hatten sich 150 mg farblose Nadeln vom Schmp. 54–56° abgeschieden, die im Misch-Schmp. und im NMR-Spektrum mit einer authent. Probe von **16**²⁹⁾ übereinstimmten.

²⁹⁾ R. W. Hoffmann, W. Schäfer und U. Bressel, Chem. Ber. **105**, 2111 (1972), nachstehend.