

Reinhard W. Hoffmann*), Walter Schäfer und Ulrich Bressel

Tetramethoxy-allen, I

Einwirkung von Säuren auf Tetramethoxy-allen

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

(Eingegangen am 23. Dezember 1971)

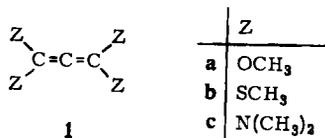
Das thermisch ungewöhnlich stabile Tetramethoxy-allen (**1a**) wird von Protonen-Säuren am zentralen Kohlenstoff-Atom protoniert. Das resultierende ambidente Tetramethoxyallyl-Kation (**5**) reagiert mit Nucleophilen unter Addition oder Entmethylierung. Mit Fluorsulfonsäure erhält man stabile Lösungen von **5**, deren temperaturabhängige NMR-Spektren diskutiert werden.

Tetramethoxyallene, I

Action of Acids on Tetramethoxyallene

The thermally surprisingly stable tetramethoxyallene (**1a**) is readily protonated by acids at the central carbon atom. Due to its ambident character the resulting tetramethoxyallyl cation (**5**) reacts with nucleophiles either by addition or demethylation. Interaction of **1a** with fluorosulfonic acid yields stable solutions of **5**, whose temperature dependent n.m.r. spectra are discussed.

Die Chemie der Olefine ließ sich durch den Einsatz reaktiver elektronenreicher Olefine¹⁾ wesentlich erweitern. Entsprechend dürften auch Allene **1**, die vier elektronen-abgebende Reste tragen, eine besondere Reaktivität aufweisen. In **1a** sind zwei Ketenacetal-Gruppierungen orthogonal angeordnet, wodurch die π -Elektronendichte am zentralen C-Atom beträchtlich erhöht sein sollte.



Da zu Beginn unserer Untersuchungen kein Vertreter von **1** bekannt war, wandten wir uns der Darstellung von Tetramethoxy-allen (**1a**) zu²⁾. Inzwischen wurde auch

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

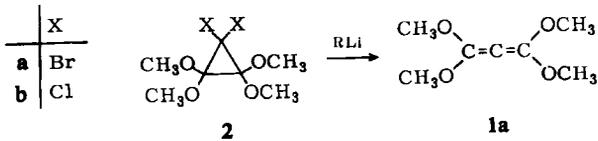
¹⁾ R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 754 (1968); vgl. S. M. Mc Elvain und L. R. Morris, *J. Amer. chem. Soc.* **73**, 206 (1951).

²⁾ Kurzmitteil.: R. W. Hoffmann und U. Bressel, *Angew. Chem.* **79**, 823 (1967); *Angew. Chem. internat. Edit.* **6**, 808 (1967).

1b als mäßig stabile Verbindung beschrieben³⁾, die innerhalb weniger Stunden dimerisiert. Hierin ähnelt sie dem noch instabileren Tetrachlor-⁴⁾ und Tetrafluorallen⁵⁾. Kürzlich gelang schließlich auch die Darstellung von **1c**⁶⁾.

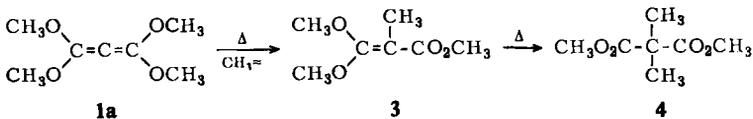
Darstellung

Als Zugangsweg zu **1a** bot sich die Umsetzung eines 1.1-Dihalogen-2.2.3.3-tetramethoxy-cyclopropans (**2**)⁷⁾ mit einem metallorganischen Reagens an⁸⁾. Allerdings reagierte **2a** nicht mit ätherischer Methyllithium-Lösung. Durch Einwirkung des reaktiveren *n*-Butyllithiums in Pentan auf **2a** bei -78° erhielt man jedoch **1a** in über 70proz. Ausbeute. Die Dichlor-Verbindung **2b**⁷⁾ ergab auf diese Weise ebenfalls **1a**, wenn auch in geringerer Ausbeute.



Tetramethoxy-allen (**1a**) zeigt im NMR-Spektrum ein Signal bei τ 6.54, das dem des Tetramethoxy-äthylens bei τ 6.52⁹⁾ entspricht. Im IR-Spektrum erscheint die Allen-Bande relativ langwellig bei 1920/cm, während die von **1b** mit 1899/cm³⁾ noch längerwellig liegt.

Kristallines **1a** ist in Abwesenheit von Feuchtigkeit oder Sauerstoff mindestens einige Monate lagerfähig. Eine Dimerisierung, wie sie für **1b** bzw. die Tetrahalogenallene typisch ist, ließ sich selbst durch 22stdg. Erhitzen einer Probe auf 200° nicht erreichen. Dagegen entstand Dimethylmalonsäure-dimethylester (**4**), dessen Anteil in der rohen Reaktionsmischung laut NMR-Spektrum ca. 50% der Gesamtsubstanz ausmachte. Damit dürfte die thermische Umwandlung von **1a** ähnlich der anderer Ketenacetale¹⁰⁾ durch Homolyse einer Methyl-Sauerstoff-Bindung eingeleitet werden. Für das Vorliegen des primären Umlagerungsproduktes **3** fanden sich im NMR-Spektrum der Probe keine Hinweise. Dies ist nicht überraschend, da die Umlagerung



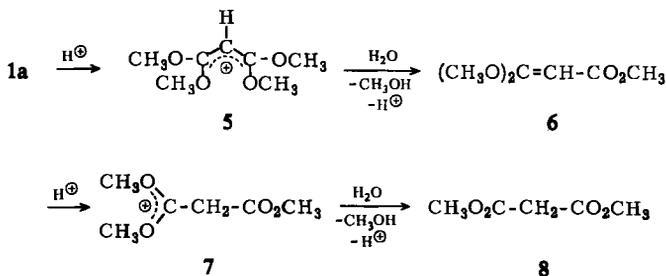
- ³⁾ G. A. Wildschut, L. Brandsma und J. F. Arens, *Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **88**, 1132 (1969).
- ⁴⁾ A. Roedig, F. Bischoff, B. Heinrich und G. Märkl, *Liebigs Ann. Chem.* **670**, 8 (1963); vgl. auch A. Roedig und N. Detzer, ebenda **749**, 153 (1971); A. Roedig, N. Detzer und G. Bonse, ebenda **752**, 60 (1971).
- ⁵⁾ T. L. Jakobs und R. S. Bauer, *J. Amer. chem. Soc.* **81**, 606 (1959).
- ⁶⁾ H. G. Viehe, persönl. Mitteilung vom 15. 9. 1971.
- ⁷⁾ R. W. Hoffmann, U. Bressel und G. Mühl, *Chem. Ber.* **105**, 2104 (1972), vorstehend.
- ⁸⁾ Zusammenfassung s. K. Griesbaum, *Angew. Chem.* **78**, 953 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* **5**, 933 (1966).
- ⁹⁾ R. W. Hoffmann und H. Häuser, *Tetrahedron [London]* **21**, 891 (1965).
- ¹⁰⁾ R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, *Chem. Ber.* **99**, 1892 (1966), dort weitere Literatur.

3 → 4 leichter als die von **1a** in **3** eintreten sollte, denn in dem bei der Homolyse von **3** resultierenden Radikal ist das einsame Elektron stärker delokalisiert als bei der Homolyse von **1a**.

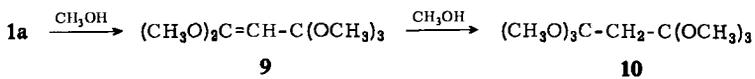
Reaktionen mit Brönsted-Säuren

Kohlensuboxid ist eine Verbindung mit betont elektrophile Verhalten¹¹⁾, sein Bis-acetal **1a** sollte dagegen eher nucleophilen Charakter besitzen. Ein ambivalentes Verhalten zeigt etwa das Tetrafluor-allen, das sowohl mit Nucleophilen als auch mit Elektrophilen reagiert¹²⁾. Wegen des höheren +M-Effektes der Methoxygruppe sollten demgegenüber die Umsetzungen von **1a** mit Nucleophilen erschwert, die mit Elektrophilen erleichtert sein. Elektrophile, wie etwa H⁺, Hg²⁺, greifen Allene bevorzugt am terminalen Kohlenstoff-Atom an¹³⁾, ist aber wenigstens eine Seite des Allens disubstituiert¹⁴⁾, so erfolgt der Angriff am zentralen Kohlenstoff-Atom.

In **1a** ist die π-Elektronendichte an diesem Kohlenstoff-Atom noch weiter erhöht, dementsprechend verlief die Hydrolyse von **1a** unter Protonierung des zentralen Kohlenstoff-Atoms in 91proz. Ausbeute zum Malonsäure-dimethylester (**8**). Dabei darf man **5**, **6** und **7** als Zwischenstufen annehmen.



Setzte man **1a** nur geringen Mengen Feuchtigkeit aus, so ließ sich das in Petroläther schwerlösliche **6** als kristalline Substanz abtrennen. Das bei der Umsetzung **5** → **6** freiwerdende Methanol addierte sich an **1a** über **5** zum 1.1.3.3.3-Pentamethoxypropen **9**, dessen charakteristische NMR-Signale bei τ 6.30 (3H), 6.38 (3H), 6.52 (1H), 6.78 (9H) in der Mutterlauge von **6** erkennbar waren.



9 ließ sich durch Umsetzen einer ätherischen Lösung von **1a** mit einem Äquivalent Methanol als einheitliche Flüssigkeit gewinnen. Überschüssiges Methanol addiert sich an **1a** über **9** bis zum 1.1.1.3.3.3-Hexamethoxypropan (**10**), das zu 76% iso-

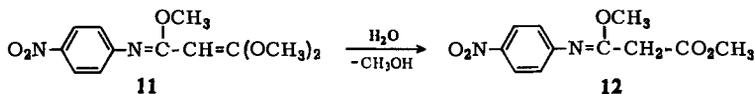
¹¹⁾ D. Borrmann in *Houben-Weyl*, Methoden der organ. Chemie, Bd. VII/4, S. 286, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1968.

¹²⁾ R. E. Banks, R. N. Haszeldine und D. R. Taylor, *J. chem. Soc. [London]* **1965**, 978.

¹³⁾ D. R. Taylor, *Chem. Reviews* **67**, 317 (1967); W. L. Waters und E. F. Kiefer, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 6261 (1967).

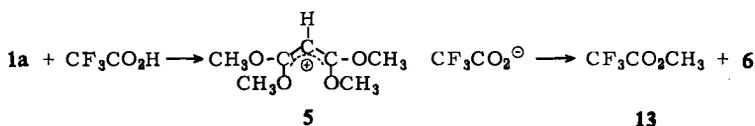
¹⁴⁾ J. P. Bianchini und A. Guillemonat, *Bull. Soc. chim. France* **1968**, 2120.

liert wurde. Auch mit *p*-Nitranilin ließ sich eine halbseitige Umsetzung erreichen, wobei nach der Hydrolyse des primär zu erwartenden **11** 51% an **12** resultierten.

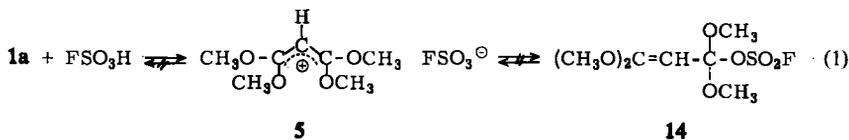


Das Tetramethoxy-allyl-Kation

Zentrale Zwischenstufe der im vorigen Abschnitt besprochenen Reaktionen ist das Tetramethoxy-allyl-Kation **5**. Sofern das Gegenion nicht irreversibel an **5** addiert wird, zeigt **5** als ambidenten Carbonium-Oxonium-Ion seine alkylierende Wirkung¹⁵. So erhielt man bei der Einwirkung trockenen Chlorwasserstoffs auf **1a** mit 91% Ausbeute **8**. Dabei wurden die Zwischenstufen **5** bzw. **7** durch Chlorid-Ionen nucleophil entmethyliert. Die hohe alkylierende Wirkung von **5** erwies sich in der Umsetzung von **1a** mit Trifluoressigsäure: verfolgte man die Reaktion NMR-spektroskopisch, so erkannte man die Bildung von **6** und von Methyl-trifluoressigsäure (**13**), wobei nur die charakteristischen Signale von **6** (s bei τ 5.76, 6.14, 6.28, 6.35 wie 1:3:3:3) bzw. **13** (s bei τ 6.00) auftauchten¹⁶.



Damit ist **5** ein stärkeres Methylierungs-Mittel als das Trimethoxy-carbonium-Ion, dessen Lösungen in Gegenwart eines Äquivalents Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur erst nach Wochen **13** bilden¹⁷. Deswegen lassen sich stabile Lösungen von **5** nur dann gewinnen, wenn man **1a** mit einer Säure behandelt, deren Anion weniger nucleophil als Trifluoressigsäure ist. Dies trifft auf die Reaktion von **1a** mit einer Suspension von Fluorsulfonsäure in Chloroform zu¹⁸, wobei im NMR-Spektrum der Lösung zwei neue Singulets bei τ 5.05 und 5.80 (1:12) auftauchten, die wir aufgrund der chemischen Verschiebung des Methoxy-Signals dem Tetramethoxy-allyl-Kation (**5**) zuordnen¹⁹:



¹⁵ S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem. internat. Edit.* **3**, 548 (1964).

¹⁶ In einem einzigen, nicht reproduzierbaren Versuch zeigten sich NMR-Signale, die von **5** selbst herrühren könnten.

¹⁷ B. G. Ramsey und R. W. Taft, *J. Amer. chem. Soc.* **88**, 3058 (1966).

¹⁸ Analog konnten G. A. Olah und R. H. Schlosberg (zitiert als Fußnote 14) bei G. A. Olah und J. M. Bollinger, *J. Amer. chem. Soc.* **90**, 6082 (1968) bzw. C. U. Pittman jr., *Chem. Commun.* **1969**, 122, durch Protonierung von Tetramethylallen das 1.1.3.3-Tetramethylallyl-Kation gewinnen.

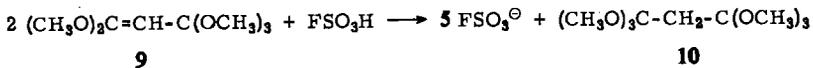
¹⁹ Das kürzlich beschriebene Tetrakis-dimethylamino-allyl-Kation²⁰ zeigt ebenfalls nur zwei NMR-Signale bei τ 6.40 und 6.98 wie 1:24.

²⁰ Z. Janousek und H. G. Viehe, *Angew. Chem.* **83**, 615 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* **10**, 574 (1971).

In **5** wird die positive Ladung von vier Methoxylgruppen stabilisiert. Deren Signal ist deswegen vom normalen Bereich nur etwa halb so weit nach tieferem Feld verschoben wie die Signale des Dimethoxy-carbonium-Ions (τ 5.36 in CDCl_3 ²¹⁾, in dem die positive Ladung von nur zwei Methoxylgruppen stabilisiert wird. Sollte **14** entstanden sein, das lediglich über **5** einer raschen Äquilibrierung der Methoxylgruppen unterliegt, so müßte das beobachtete Methoxyl-Signal in seiner chemischen Verschiebung dem Mittelwert der chemischen Verschiebungen aller Methoxylgruppen in **14** entsprechen, d. h. sicher bei $\tau > 6.0$ erscheinen²²⁾. Ebenso sollte sich die Äquilibrierungsgeschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung herabsetzen lassen. Bei tiefen Temperaturen erwartet man dann drei Methoxyl-Signale für **14**. Dies wurde nicht beobachtet.

Versetzte man eine Lösung von **1a** mit einem Unterschub an Fluorsulfonsäure, so konnte man die NMR-Signale von **1a** und **5** in normaler Schärfe nebeneinander erkennen. Ein Protonen-Austausch zwischen **5** und **1a** kann deswegen, wenn er überhaupt eintritt, nur relativ langsam verlaufen. Weiterhin erkennt man, daß **5** gegenüber **1a** nicht als Elektrophil in Erscheinung tritt, da eine kationische Polymerisation von **1a** unter den angewandten Bedingungen ausbleibt.

Ein weiterer Zugang zu **5** fand sich in der säure-induzierten Disproportionierung von **9**: Beim Versetzen einer Lösung von **9** in Deuteriochloroform mit Fluorsulfonsäure verschwanden die NMR-Signale von **9**, während die Signale äquivalenter Mengen von **5** und **10** auftauchten:



Gehinderte Rotation im Tetramethoxy-allyl-Kation

Das nach Gl. (1) erzeugte Tetramethoxy-allyl-Kation **5** zeigt ein temperaturabhängiges NMR-Spektrum: Beim Abkühlen der Lösung auf 0° verbreitert sich das Methoxyl-Signal, um bei -70° als zwei scharfe Singulets bei τ 5.68 und 5.88 zu erscheinen. Aus der Aufspaltung der Linien bei -70° und der Koaleszenztemperatur von $-21 \pm 2^\circ$ errechnet sich ΔG^\ddagger für die Methoxyl-Äquilibrierung zu 12.7 ± 0.2 kcal.

Der molekulare Vorgang, der bei Raumtemperatur die Methoxylgruppen äquilibriert, dürfte kaum eine Assoziation von **5** zu **14** sein²²⁾, da selbst reaktivere Allyl-Kationen mit dem nucleophileren Chlorid-Ion nicht ausreichend schnell rekombinieren²³⁾. Wahrscheinlich ist in **5** die Rotation entweder um die allylische Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung oder um die C¹-Sauerstoff-Bindung erschwert, da beide wegen des partiellen Doppelbindungscharakters Rotationsbarrieren in der oben genannten Höhe besitzen dürften.

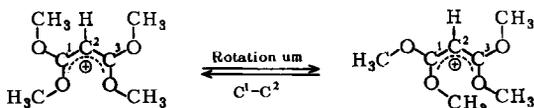
Unter den zehn rotameren Strukturen von **5**, in denen jeweils alle Atome koplanar angeordnet sind, gibt es vier, die eine Symmetrie-Ebene besitzen, d. h. nur zwei

²¹⁾ R. F. Borch, J. Amer. chem. Soc. **90**, 5303 (1968).

²²⁾ Vgl. die komplementäre Diskussion am Tetracyan-äthylen-Addukt von **1a**: R. W. Hoffmann und W. Schäfer, Chem. Ber. **105**, im Druck.

²³⁾ N. C. Deno, R. C. Haddon und E. N. Nowak, J. Amer. chem. Soc. **92**, 6691 (1970).

Methoxyl-Signale zeigen sollten. Von diesen vier Rotameren dürfte Struktur **15** am stabilsten sein, da in ihr beide Enden des Moleküls die für Dimethoxy-carbonium-Ionen günstige Anordnung der Methoxygruppen^{21, 24)} aufweisen.

**15**

In dieser Situation kann eine Methoxyl-Äquilibrierung nur als Folge von Rotationen um sowohl die Kohlenstoff-Kohlenstoff- als auch die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen erreicht werden. Ist z. B. bei -70° die Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung langsam, die um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung aber rasch, so bewirkt die Rotation der Methoxylgruppen allein noch keine Methoxyl-Äquilibrierung. Erst nach Anregung der Allyl-Rotation können die Methoxyl-Signale verschmelzen.

Die gemessenen Rotationsbarrieren für substituierte Allyl-Kationen zeigen ΔG^\ddagger -Werte zwischen 11 und 23 kcal^{24, 25)}. Sterische Wechselwirkungen von Substituenten sind im Übergangszustand der Allyl-Rotation weniger ausgeprägt als im Grundzustand des Allyl-Kations, so daß man eine Senkung der Rotationsbarriere mit steigender Substitution erwartet. Die Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung in **5** sollte also relativ leicht eintreten.

Substituenten an C¹ und C³ des Allyl-Systems, die eine positive Ladung delokalisieren, sollten den Übergangszustand der Allyl-Rotation stärker als den Grundzustand des Allyl-Kations stabilisieren und damit ebenfalls die Rotationsbarriere senken. Das Ausmaß der positiven Teilladung, die über das Allyl-System selbst delokalisiert ist, läßt sich möglicherweise aus der chemischen Verschiebung des Protons am C² des Allyl-Kations abschätzen. Die Daten der Tabelle zeigen, daß die positive Ladung in **5** weitgehend von den Methoxylgruppen übernommen wird, weswegen in **5** die Barriere für die Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bei oder unterhalb von 11 kcal liegen sollte.

Die Rotationsbarrieren für die *Methoxyl-Rotation* in Methoxy-carbonium-Ionen liegen ebenfalls im Bereich von $\Delta G^\ddagger = 11 - 20$ kcal^{21, 29)}, und zwar Methoxy-carbonium-Ionen bei 18–20 kcal, Dimethoxy-carbonium-Ionen bei 14 kcal und Trimethoxy-carbonium-Ionen bei 12 kcal. Offensichtlich ist die Rotationsbarriere umso höher, je größer die positive Partialladung ist, die von einer Methoxylgruppe

²⁴⁾ A. M. White und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **91**, 2943 (1969).

²⁵⁾ J. M. Bollinger, J. M. Brinich und G. A. Olah, J. Amer. chem. Soc. **92**, 4025 (1970); Y. Buss, R. Gleiter und P. v. R. Schleyer, ebenda **93**, 3927 (1971), dort weitere Literatur.

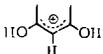
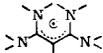
²⁶⁾ P. v. R. Schleyer, T. M. Su, M. Saunders und J. C. Rosenfeld, J. Amer. chem. Soc. **91**, 5174 (1969).

²⁷⁾ A. F. Diaz, D. L. Harris, M. Sakai und S. Winstein, Tetrahedron Letters [London] **1971**, 303; C. U. Pittman jr.¹⁸⁾

²⁸⁾ N. C. Deno, H. G. Richey jr., N. Friedman, J. D. Hodge, J. J. Houser und C. U. Pittman jr., J. Amer. chem. Soc. **85**, 2991 (1963); G. A. Olah und M. Calin, ebenda **90**, 4672 (1968).

²⁹⁾ H. Volz und G. Zimmermann, Tetrahedron Letters [London] **1970**, 3597; R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, ebenda **1971**, 141, dort weitere Literatur.

Chemische Verschiebung des Protons an C² von Allyl-Kationen

Kation-Typ	τ	Lösungsmittel	Literatur
	1.7–2.3	FSO ₂ Cl oder FSO ₃ H	26, 27)
	2.2–2.5	FSO ₃ H oder H ₂ SO ₄	23, 28)
	3.0	H ₂ SO ₄	28)
	3.2	H ₂ SO ₄	28)
	3.5–3.8	H ₂ SO ₄ oder FSO ₃ H	28)
5	5.05	CDCl ₃ /CD ₂ Cl ₂	diese Arbeit
	6.40	CDCl ₃	20)

stabilisiert wird, d. h. je größer der Doppelbindungsanteil der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ist. Bei der Methoxyl-Rotation in einem Trimethoxy-carbonium-Ion wird die positive Ladung im Übergangszustand von zwei Methoxygruppen stabilisiert – die dritte Gruppe ist herausgedreht. Im Falle der Methoxyl-Rotation in **5** ist die positive Ladung im Übergangszustand über die drei restlichen Methoxygruppen und zusätzlich über das Allyl-System delokalisiert. Da die Lokalisierung der Ladung damit wesentlich geringer als bei der Methoxyl-Rotation im Trimethoxy-carbonium-Ion ist, sollte die Rotationsbarriere für die Methoxyl-Rotation in **5** erheblich niedriger als 12 kcal liegen.

Diese Abschätzung läßt erwarten, daß in **5** die Rotation um die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung langsamer als um die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung verläuft, so daß die gemessene Rotationsbarriere die der Allyl-Rotation sein dürfte.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchungen. Bei den Tieftemperatur-NMR-Messungen wurden wir von Herrn Dr. *D. Jung* und von Herrn *J. Zacke* in dankenswerter Weise unterstützt. Der *Deutschen Shell-Chemie GmbH* und der *Badischen Anilin- & Soda-Fabrik* sind wir für Chemikalienspenden sehr zu Dank verbunden. Schließlich möchten wir unseren Dank der *Dr. Carl Duisberg-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums an Herrn W. S. aussprechen.

Beschreibung der Versuche³⁰⁾

1. *Tetramethoxy-allen* (**1a**): Zu einer in einem Frittengefäß bei -78° gerührten Suspension von 8.37 g (26.2 mMol) feingepulvertem *1.1-Dibrom-2.2.3.3-tetramethoxy-cyclopropan* (**2a**)⁷⁾ in 40 ccm absol. Petroläther ($40-60^{\circ}$) tropfte man in 1 Stde. 35 mMol *n-Butyllithium*³¹⁾ in Pentan. Nach 1stdg. Nachrühren war alles Butyllithium verbraucht. Darauf drückte man die überstehende Lösung durch die Fritte und ließ auf Raumtemp. erwärmen. Der Filterrückstand wurde bei Raumtemp. zweimal mit je 50 ccm absol. Petroläther ($40-60^{\circ}$) extrahiert. Nach Einengen der Extrakte bei 2 Torr wurde **1a** bei -78° in einem Frittengefäß kristallisiert und noch einmal in gleicher Weise aus Petroläther umkristallisiert: 3.05 g (73%) vom Schmp. $65-67^{\circ}$.

$C_7H_{12}O_4$ (160.2) Ber. C 52.49 H 7.55 4OCH₃ 77.50 Gef. C 52.34 H 7.74 OCH₃ 77.20 Mol.-Gew. 163.8 (osmometr. in Benzol)

IR (CCl₄): 2940, 1920, 1455, 1440, 1215 und 955/cm.

NMR (CCl₄): 1 s τ 6.54.

2. *Thermolyse*: 19 mg (0.12 mMol) **1a** wurden unter Stickstoff im zugeschmolzenen Rohr 22.5 Stdn. auf $180-200^{\circ}$ erhitzt. Das Pyrolysat wurde in CDCl₃ aufgenommen und der Gehalt an *Dimethylmalonsäure-dimethylester* NMR-spektroskopisch zu ca. 50% abgeschätzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels ließen sich bei $50^{\circ}/4$ Torr kleine Tröpfchen an einen Kühlfinger destillieren. Diese zeigten im NMR-Spektrum (CCl₄) 2 s bei τ 6.32 und 8.63 (Verhältnis 1 : 1) sowie im IR-Spektrum (Film) Absorptionen bei 1740, 1470 und 1440/cm. Diese spektralen Daten stimmen mit denen eines Vergleichspräparates überein, das wie folgt dargestellt wurde³²⁾:

Zu einer Lösung von 3.3 g (25 mMol) *Malonsäure-dimethylester* in 20 ccm Methanol wurde zunächst eine Lösung von 1.2 g (52 mMol) *Natrium* in 20 ccm *Methanol* gegeben, dann wurden 7.1 g (50 mMol) *Methyljodid* innerhalb einer halben Stde. zugetropft. Nach 1stdg. Erhitzen unter Rückfluß wurde das Methanol im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert: 2.1 g (52%) *Dimethylmalonsäure-dimethylester* vom Sdp.₁₂ 66° (Lit.³³⁾: $71^{\circ}/22$ Torr).

3. *Hydrolyse*: 153 mg (1.0 mMol) **1a** wurden mit 2 ccm feuchtem Äther versetzt, worauf sich die Mischung sofort erwärmte. Durch fraktionierende Destillation erhielt man bei $81-83^{\circ}/14$ Torr 118 mg (91%) *Malonsäure-dimethylester* (**8**), der im Gaschromatogramm, IR- und NMR-Spektrum – in CCl₄ 2 s τ 6.27 und 6.71 wie 3 : 1 – mit einer authent. Probe³⁴⁾ übereinstimmte.

Nach 1stdg. Stehenlassen von 13.5 mg (0.084 mMol) **1a** an der Luft wurde die entstandene Flüssigkeit bei 0.5 Torr vom gebildeten Pentamethoxypropen **9** befreit. Nach Waschen des kristallinen Rückstandes mit wenig Petroläther ($40-60^{\circ}$) blieben 5.0 mg (82%) *3.3-Dimethoxyacrylsäure-methylester* (**6**) vom Schmp. $55-56^{\circ}$ zurück.

$C_6H_{10}O_4$ (146.1) Ber. C 49.32 H 6.90 Gef. C 49.10 H 7.04

IR (KBr): 1700 und 1590/cm.

NMR (CDCl₃): s τ 5.78, 6.15, 6.25 und 6.35 wie 1 : 3 : 3 : 3.

³⁰⁾ Alle Versuche mit Tetramethoxy-allen wurden unter trockenem Reinst-Stickstoff ausgeführt in Gefäßen, die zuvor i. Vak. ausgeheizt worden waren. Alle Schmelzpunktangaben sind korrigiert.

³¹⁾ H. Gilman, F. W. Moore und O. Baine, J. Amer. chem. Soc. **63**, 2479 (1941).

³²⁾ Vgl. L. T. Thorne, J. chem. Soc. [London] **39**, 543 (1881); W. Königs und J. Hörlin, Ber. dtsh. chem. Ges. **26**, 2044 (1893).

³³⁾ K. v. Auwers, Ber. dtsh. chem. Ges. **46**, 494 (1913).

³⁴⁾ Analog zu G. H. Jeffery und A. I. Vogel, J. chem. Soc. [London] **1948**, 658.

4. *Methanolyse*: 170 mg (1.06 mMol) **1a** lösten sich unter Erwärmung in 1 ccm absol. *Methanol*. Durch fraktionierende Destillation gewann man 181 mg (76%) *1.1.1.3.3.3-Hexamethoxy-propan* (**10**) vom Sdp.₁ 70–71°.

C₉H₂₀O₆ (224.3) Ber. C 48.21 H 8.99 6OCH₃ 83.03 Gef. C 48.52 H 8.80 OCH₃ 79.27
IR (Film): 2840 und 1150/cm.

NMR (CCl₄): s τ 6.80 und 7.92 wie 9 : 1.

46.3 mg (0.29 mMol) **1a** wurden mit einer Lösung von 0.23 mMol *Methanol* in wasserfreiem Äther versetzt. Durch fraktionierende Destillation erhielt man bei 70°/3.5 Torr 27 mg (43%) *1.1.3.3.3-Pentamethoxy-propen-(1)* (**9**); laut NMR und IR nicht ganz rein.

C₈H₁₆O₅ (192.2) Ber. C 49.99 H 8.39 Gef. C 47.86 H 7.76

IR (Film): 1665/cm.

NMR (CDCl₃): s τ 6.31, 6.36, 6.52 und 6.79 wie 3 : 3 : 1 : 9.

5. *Umsetzung mit p-Nitranilin*: Eine Lösung von 83 mg (0.6 mMol) *p-Nitranilin* in 5 ccm heißem Benzol wurde mit 96 mg (0.6 mMol) **1a** versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung wurde an 40 g Kieselgel (0.2–0.5 mm) mit CCl₄/Äther-Gemischen chromatographiert, wobei man 77 mg (51%) *N-[p-Nitro-phenyl]-malonmonoimidsäure-dimethylester* (**12**) erhielt, nach Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff Schmp. 92–94°.

C₁₁H₁₂N₂O₅ (252.2) Ber. C 52.38 H 4.79 N 11.10 Gef. C 52.11 H 4.61 N 9.94

IR (CHCl₃): 1740, 1680, 1625, 1600, 1500, 1340 und 1120/cm.

NMR (CDCl₃): m τ 1.75–3.15, 3 s 6.11, 6.28 und 6.78 wie 4 : 3 : 3 : 2.

6. *Umsetzung mit Chlorwasserstoff*: In eine Lösung von 116 mg (0.72 mMol) **1a** in 5 ccm wasserfreiem Petroläther (40–60°) wurde 30 Min. lang trockener *Chlorwasserstoff* eingeleitet. Die Lösung wurde i. Vak. eingengt, worauf sich im Rückstand gaschromatographisch (1.5-m-Säule mit Apiezon L, 120°, 60 ccm Helium/Min.) 91% *Malonsäure-dimethylester* (**8**) nachweisen ließen.

7. *Umsetzung mit Trifluoressigsäure*: Eine Lösung von 25 mg (0.16 mMol) **1a**, das geringfügig mit *1.1.3.3.3-Pentamethoxy-propen-(1)* (**9**) verunreinigt war, in 0.4 ccm CDCl₃ wurde NMR-spektroskopisch untersucht. Auf Zugabe von 5 µl (0.065 mMol) *Trifluoressigsäure* erschienen Signale von *Trifluoressigsäure-methylester* (**13**) bei τ 6.0 und von *3.3-Dimethoxyacrylsäure-methylester* (**6**) bei τ 5.76, 6.14, 6.28 und 6.35. Die Signale von **9** waren unverändert zu erkennen. Nach Zugabe weiterer 8 µl *Trifluoressigsäure* wuchsen die Signale von **13** und **6** weiter an. Weiterhin erschienen zwei s bei τ 6.68 und 7.19, die wir dem *3.3.3-Trimethoxy-propionsäure-methylester* zuschreiben, da nunmehr die Signale von **9** verschwunden waren. Versetzte man mit weiteren 50 µl (0.65 mMol) *Trifluoressigsäure*, so lagen nur noch die Signale von **13** und **8** (s bei τ 6.20 und 6.49) im Molverhältnis 2 : 1 vor.

8. *Umsetzung mit Fluorsulfonsäure*: Eine Lösung von 13.5 mg (0.085 mMol) **1a** in 0.4 ccm CD₂Cl₂ wurde bei –78° mit 0.2 ccm einer ≈ 0.67 m Suspension von *Fluorsulfonsäure* in Chloroform versetzt. Das 100 MHz-NMR-Spektrum zeigte für **5** breite s bei τ 5.04, 5.67 und 5.88 wie 1 : 6 : 6. Die chemische Verschiebung der Signale veränderte sich beim Erwärmen auf –30° nicht nennenswert, bei –21° trat Koaleszenz ein.

9. *Umsetzung von 1.1.3.3.3-Pentamethoxy-propen-(1)* (**9**) mit *Fluorsulfonsäure*: Eine Lösung von 21 mg (0.11 mMol) **9** in 0.4 ccm CDCl₃ wurde bei –60° mit der äquivalenten Menge einer ≈ 0.67 m Suspension von *Fluorsulfonsäure* in Chloroform versetzt. Das NMR-Spektrum zeigte bei Raumtemp. die Signale von **5** bei τ = 4.94 und 5.78 sowie die von **10** bei τ 6.70 und 7.80 im integralen Verhältnis 3 : 43 : 63 : 4. Nach Zugabe überschüss. *Fluorsulfonsäure* wurden die Signale von **5** nicht verändert, während die von **10** verschwanden. An deren Stelle erschienen Singulets bei τ 6.29, 6.70 und 7.19 von *3.3.3-Trimethoxy-propionsäure-methylester* und bei τ 6.55 das Signal einer unbekanntenen Komponente.

[497/71]