

Reinhard W. Hoffmann*) und Walter Schäfer

Tetramethoxyallen, II¹⁾

2 + 2-Cycloadditionen mit Tetramethoxyallen

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

(Eingegangen am 13. März 1972)

Tetramethoxyallen (**1**) addiert an elektrophile Mehrfachbindungssysteme zu 2+2-Cycloaddukten. Das bei der Addition an Tetracyanäthylen resultierende Cyclobutan-Derivat **16** steht bei Raumtemperatur mit einem 1.4-Dipol **15** im Gleichgewicht. Das 1:1-Addukt **13** von **1** an Nitrosobenzol dürfte aus der Umlagerung eines entsprechenden 1.4-Dipols hervorgegangen sein.

Tetramethoxyallene, II¹⁾

2+2-Cycloadditions with Tetramethoxyallene

Tetramethoxyallene (**1**) adds to electrophilic unsaturated systems to form 2+2-cycloadducts. The cyclobutane derivative **16** resulting from **1** and tetracyanoethylene equilibrates at room temperature with a 1.4-dipole **15**. The 1:1-adduct **13** of nitrosobenzene to **1** seems to arise by rearrangement of a related 1.4-dipole.

Obwohl zahlreiche Allene eine ausgeprägte Neigung zeigen, in einer 2+2-Cycloaddition zu dimerisieren, sind bisher nur wenige Cycloadditionen von Allenen an andere Partner untersucht worden²⁾. Dabei läßt die Bereitschaft der Allene, sich an Vinyl-Kationen zu addieren²⁾, vermuten, daß die Addition an elektrophile Mehrfachbindungssysteme begünstigt sein sollte³⁾. Diese dürfte umso leichter zu erreichen sein, je elektronenreicher das verwendete Allen ist, sofern nicht eine En-Reaktion der Cycloaddition den Rang abläuft⁴⁾. Da diese Komplikation beim Tetramethoxyallen (**1**) entfällt, untersuchten wir dessen 2+2-Cycloadditionen an eine Reihe elektrophiler Mehrfachbindungssysteme.

Bei der Umsetzung von **1** mit *Phenylisocyanat* erhielt man in 80proz. Ausbeute ein 1:1-Addukt, dem wir die Struktur **3** zuschreiben. Die Orientierung der Partner im Cycloaddukt folgt aus der schon an der Luft einsetzenden Hydrolyse von **3** zum bekannten **5** und stützt die Annahme, daß bei der Cycloaddition intermediär ein 1.4-Dipol **2** gebildet wird. Der nachfolgende Ringschluß von **2** ergibt das Azetidion **3** und nicht ein Imino-oxetan, wie das IR-Spektrum (1740, 1655/cm) lehrt. Die Car-

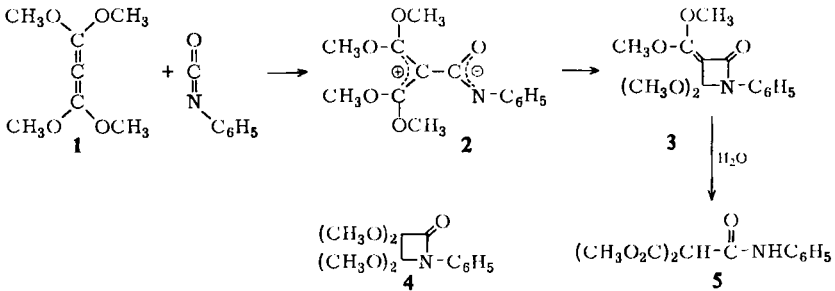
*) Anschrift: Fachbereich Chemie der Universität, 355 Marburg, Lahnberge.

¹⁾ I. Mitteil.: R. W. Hoffmann, W. Schäfer und U. Bressel, Chem. Ber. **105**, 2111 (1972).

²⁾ S. z. B. K. Griesbaum, Angew. Chem. **78**, 953 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. **5**, 933 (1966).

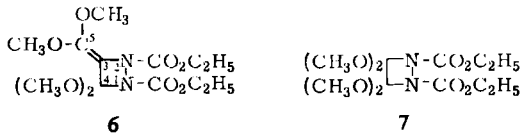
³⁾ S. z. B. E. J. Moriconi und J. F. Kelly, J. org. Chemistry **33**, 3036 (1968); J. C. Martin, P. L. Carter und J. L. Chitwood, ebenda **36**, 2225 (1971).

⁴⁾ H. A. Chia, B. E. Kirk und D. R. Taylor, Chem. Commun. **1971**, 1144.



bonyl-Bande von 3 erscheint um 35/cm längerwellig als bei 4⁵⁾, was das Vorliegen einer konjugierten Carbonylgruppe in 3 erhärtet. Im NMR-Spektrum von 3 (wie auch in dem von 4) erscheinen die beiden ringständigen Methoxygruppen als ein einziges Signal. Dies deutet darauf hin, daß die *N*-Phenyl-Gruppe koplanar mit dem Äzetidinon-Ring angeordnet ist⁶⁾.

Auch bei der Umsetzung von 1 mit *Azodicarbonsäure-diäthylester* erhielt man ein 1:1-Addukt (43%). Die IR- und NMR-Spektren zeigen ungewöhnliche Merkmale, die die Struktur des Adduktes 6 erhellen.



Zunächst erscheinen im IR-Spektrum neben der Absorption der CC-Doppelbindung bei 1628/cm (vgl. Verbindung 8, s. unten) zwei CarbonylabSORPTIONEN bei 1740 und 1785/cm. Eine der Carbonylgruppen zeigt damit eine „normale“ Frequenz (vgl. 7⁵⁾, $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 1735-1758/\text{cm}$) und sollte deswegen die der Estergruppe an N¹ sein. Die erhöhte Frequenz der anderen Carbonylgruppe deutet darauf hin, daß die Estergruppe an N² aus der Konjugation mit dem Stickstoff herausgedreht ist⁷⁾. Dies dürfte auf einer sterischen Wechselwirkung mit der 5-Z-ständigen Methoxygruppe beruhen. Durch diese Anordnung wird das Molekül chiral. Solange die Rotation (oder Inversion) der N²-CO-Bindung langsam ist, sind die beiden C⁴-Methoxygruppen im NMR-Spektrum anisochron, da das Spektrum vier gleich intensive Methoxysignale ausweist. Weiterhin erkennt man für die N¹-CO₂CH₂-Gruppe im 100-MHz-Spektrum die 12 intensiveren der 16 Linien eines ABX₃-Systems, da jetzt jeweils H_A und H_B diastereotop sind. Ein analoges Bild zeigen die Signale der N²-CO₂CH₂-Gruppe.

Durch Temperaturerhöhung läßt sich die Anisochronie von H_A und H_B beseitigen: das komplexe Signal der N¹-CO₂CH₂-Gruppe koalesziert bei ca. 140° zu einem einfachen Quadruplett in einem Prozeß, für den sich die freie Aktivierungsenergie zu ca. 20 kcal ab-

⁵⁾ R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, Chem. Ber. **104** 873 (1971).

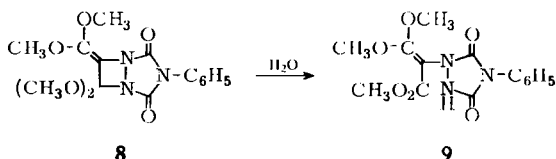
⁶⁾ J. L. Luche, H. B. Kagan, R. Parthasarathy, G. Teoucaris, C. DeRango und C. Zelwer, Tetrahedron [London] **24**, 1275 (1968); M. S. Manhas, S. Jeng und A. K. Bose, ebenda **24**, 1237 (1968).

⁷⁾ E. Koerner v. Gustorf, D. V. White, B. Kim, D. Hess und J. Leitich, J. org. Chemistry **35**, 1155 (1970).

schätzen läßt⁸⁾. Beim Erwärmen fallen ebenso zwei der Methoxyl-Signale ($\tau = 6.65$ und 6.68) bei 80° zusammen. Für den Fall, daß es sich auch hier um eine Koaleszenz handelt, läßt sich ΔG^\ddagger zu ca. 20 kcal abschätzen⁸⁾. Insofern dürfte wohl ein und derselbe Vorgang⁹⁾ die Anisochronie der oben genannten Gruppen aufheben. Die Signale der N^2 -COCH₂-Gruppe koaleszieren bei 180° zu einem Quadruplett mit $\Delta G^\ddagger \geq 20$ kcal.

Beachtenswert sind auch die chemischen Verschiebungen der NMR-Signale: die beiden Protonen der N^1 -CO₂CH₂-Gruppe erscheinen normal bei $\bar{\tau} = 5.71$ (vgl. 7: $\tau = 5.82^{5,7)$). Die beiden Protonen der herausgedrehten N^2 -CO₂CH₂-Gruppe erscheinen bei $\bar{\tau} = 6.34$. Möglicherweise werden sie durch die N^1 -Estergruppe abgeschirmt. Von den vier Methoxyl-Signalen dürften die bei $\tau = 6.65$ und 6.68 wegen der Koaleszenz bei höherer Temperatur die der C⁴-Methoxylgruppen sein (vgl. 7: $\tau = 6.55^5$). Die Methoxylgruppen der Ketten-Acetal-Gruppierung zeigen dagegen ungewöhnliche Signallagen: eine ($\tau = 5.95$) ist um ca. 0.7 ppm abgeschirmt, die andere ($\tau = 6.83$) ist um ca. 0.3 ppm zu höherem Feld verschoben. Eine mögliche Deutung liegt darin, daß N^2 dank der fehlenden Amidresonanz möglicherweise sogar Ladung dorthin abgibt. Infolgedessen sollten beide C⁵-Methoxylgruppen bei höherem Feld erscheinen. Dieser Effekt entzieht sich bei der 5-Z-ständigen Methoxylgruppe der Beobachtung, da sie durch die räumlich benachbarte N^2 -CO-Gruppierung stark abgeschirmt wird, so daß eine Signallage bei $\tau < 6$ resultiert.

Um die Zuordnung der C=C-Frequenz des IR-Spektrums von **6** weiter zu untermauern, wurde **1** mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolidinon umgesetzt, wobei intermediär eine tiefviolette Farbe auftrat. Das in 69proz. Ausbeute anfallende Addukt **8** zeigte im IR-Spektrum die Absorption der Doppelbindung bei 1640/cm und Carbonyl-Banden¹⁰⁾ bei 1760 und 1710/cm.



Im NMR-Spektrum ist das Signal der beiden Methoxylgruppen der Amidacetal-Funktion bei $\tau 6.61$ um 1 Hz aufgespalten. Im Gegensatz zu verwandten Strukturen¹¹⁾ ist der Bicyclus **8** wohl gewinkelt gebaut. Denn die magnetische Äquivalenz der Acetal-Methoxylgruppen entfällt, sofern die Ebenen der beiden Ringe nicht zusammenfallen.

Durch kurzzeitige Einwirkung von Wasser ließ sich die Amidacetal-Gruppierung in **8** unter Öffnung des Diazetidin-Ringes in hoher Ausbeute zu **9** hydrolysieren, ohne daß die hydrolyseempfindliche^{1,12)} β,β -Dimethoxy-acrylester-Gruppierung angegriffen wurde. Möglicherweise ist dies der sterischen Wirkung des Triazolidinyl-Substituenten zuzuschreiben.

⁸⁾ Vgl. J. E. Anderson und J. M. Lehn, Tetrahedron [London] **24**, 123 bzw. 137 (1968).

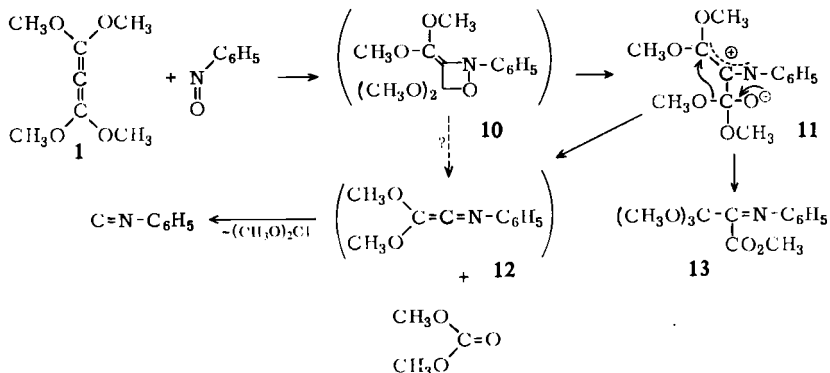
⁹⁾ Dieser Vorgang könnte⁸⁾ 1. eine Rotation um eine der N-CO-Bindungen, 2. eine Inversion an einem pyramidal konfigurierten N-Atom, 3. eine Ring-Inversion an einem geknickten Vierring sein.

¹⁰⁾ Vgl. J. Sauer und B. Schröder, Chem. Ber. **100**, 678 (1967).

¹¹⁾ A. B. Eynin, A. Y. Lam, J. J. Maher und J. J. Blyskal, Tetrahedron Letters [London] **1969**, 4497.

¹²⁾ R. W. Hoffmann, U. Bressel und G. Mühl, Chem. Ber. **105**, 2104 (1972).

Die Umsetzung von Tetramethoxyallen (1) mit Nitrosobenzol ergab nicht das erwartete¹³⁾ Addukt 10. Vielmehr erhielt man in 40proz. Ausbeute eine isomere Verbindung 13, deren Struktur zwanglos aus deren IR-, NMR- und Massen-Spektrum folgt.



Zwar entsteht zunächst wahrscheinlich¹⁴⁾ intermediär 10, erleidet dann aber eine Heterolyse der schwachen N—O-Bindung zu 11, aus dem 13 durch eine Methyl-Verschiebung oder durch eine Methoxyl-Verschiebung hervorgehen kann. Folgende Überlegung läßt letzteres wahrscheinlicher erscheinen¹⁵⁾: Der aus Tetramethoxyallen und Tetracyanäthylen entstehende 1.4-Dipol 15¹⁶⁾ hat mit 11 die relative Anordnung eines nucleophilen Zentrums und eines Dimethoxyallyl-Kations gemeinsam. Dennoch zeigt 15 keine Neigung zur intramolekularen Methylierung. Dagegen besitzt lediglich 11, nicht aber 15 die Möglichkeit zu einer intramolekularen Methoxyl-Verschiebung.

Als Nebenprodukt erhielt man 4% Dimethylcarbonat; die Entstehung von Phenylisonitril wurde am Geruch festgestellt. Dies deutet darauf hin, daß 11 in einer konkurrierenden Eliminierung in Dimethylcarbonat und 12 zerfällt, wozu sich in der Literatur Analogien finden^{5,13)}. Auffällig ist die thermische Unbeständigkeit des Ketenimins 12, das demnach bereits bei 65° unter Verlust von Dimethoxycarben in Phenylisonitril zerfällt. Normalerweise gewinnt man Ketenimine umgekehrt aus Isonitrilen und Carbenen¹⁷⁾. Der leichte Zerfall von 12 wird aus der Ähnlichkeit von Dimethoxycarben und Kohlenmonoxid als Abgangsgruppe verständlich, denn wahrscheinlich bewirkt der +M-Effekt der Methoxyl-Substituenten eine derartige Erhöhung der π -Elektronendichte in 12, daß eine spontane Dissoziation einsetzt. Dies gilt wohl auch für das Dimethoxyketen¹⁸⁾.

¹³⁾ Eine analoge Reaktion des Tetrafluorallens beschreiben R. E. Banks, R. N. Haszeldine und D. R. Taylor, J. chem. Soc. [London] 1965, 5602.

¹⁴⁾ Vgl. R. K. Howe, J. org. Chemistry 33, 2848 (1968).

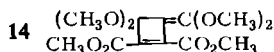
¹⁵⁾ Eine Entscheidung wäre durch Verwendung von ¹⁸O-markiertem Nitrosobenzol möglich.

¹⁶⁾ R. W. Hoffmann und W. Schäfer, Angew. Chem. 82, 700 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 733 (1970).

¹⁷⁾ G. R. Krow, Angew. Chem. 83, 455 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 435 (1971).

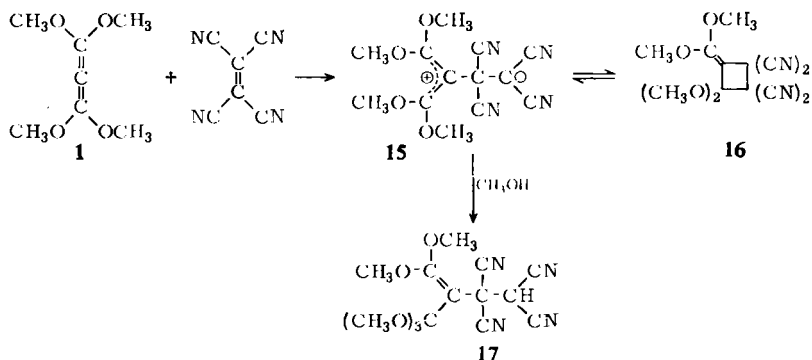
¹⁸⁾ D. C. Richardson, M. E. Hendrick und M. Jones jr., J. Amer. chem. Soc. 93, 3790 (1971).

Durch Addition von **1** an *Acetylendicarbonsäure-dimethylester* erhielt man 72% des sehr zersetzlichen Adduktes **14**.



Das Addukt an Tetracyanäthylen

Eine gelbe Toluol-Lösung von Tetracyanäthylen wurde beim Eintropfen in eine Lösung von Tetramethoxyallen (**1**) momentan entfärbt. Erst beim Erreichen des Mol-Verhältnisses 1 : 1 blieb die Farbe bestehen. Aus der Lösung gewann man 93% eines farblosen, zersetzlichen 1 : 1-Adduktes **16**¹⁶⁾.



Das UV-Maximum (240 nm) und die IR-Banden (KBr) bei 1630 (C=C) und 2200, 2245/cm (Nitril) sind ohne weiteres mit der Struktur **16** zu vereinbaren, schlecht dagegen die Nitril-Banden bei 2105 und 2165/cm, die auf das Vorliegen eines Malodinitril-Anions hinweisen¹⁹⁾. Augenscheinlich unvereinbar mit **16** ist auch das NMR-Spektrum (CDCl_3), das nur ein Singulett bei $\tau = 6.23$ aufweist.

Der 1,4-Dipol **15** besitzt zwar eine Malodinitril-Anion-Gruppierung und sollte bei rascher Rotation im Allyl-Kation nur *ein* NMR-Signal für 4 Methoxyl-Gruppen zeigen — s. Lit.¹⁾. Jedoch sollte dann die chemische Verschiebung dieses Signals bei etwa $\tau = 5.8$ liegen. Damit kann auch Struktur **15** für das Addukt nicht zutreffend sein.

Tieftemperatur-NMR-Spektren enthüllten, daß ein dynamischer Prozeß die Methoxylgruppen des Adduktes bei Raumtemperatur äquilibriert; bei -95° erkennt man drei Methoxyl-Signale bei $\tau = 6.06, 6.20$ und 6.60 (1 : 1 : 2), wie sie für **16** zu erwarten sind.

Eine Äquilibrierung der Methoxyl-Gruppen ist einmal durch eine Ringöffnung zum 1,4-Dipol **15** möglich, zum anderen könnte der gesamte Prozeß **1** \rightarrow **16** reversibel sein²⁰⁾. Im letzteren Fall sollte das Addukt **16** mit überschüssigem Phenylisocyanat zu **3** reagieren, was aber nicht gelang²¹⁾. Ebenso wenig erhielt man beim Versetzen

¹⁹⁾ C. E. Looney und J. R. Downing, J. Amer. chem. Soc. **80**, 2840 (1958); R. Gompper, W. Elser und H.-J. Müller, Angew. Chem. **79**, 473 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. **6**, 453 (1967).

²⁰⁾ Vgl. R. Huisgen, L. A. Feiler und P. Otto, Chem. Ber. **102**, 3405 (1969).

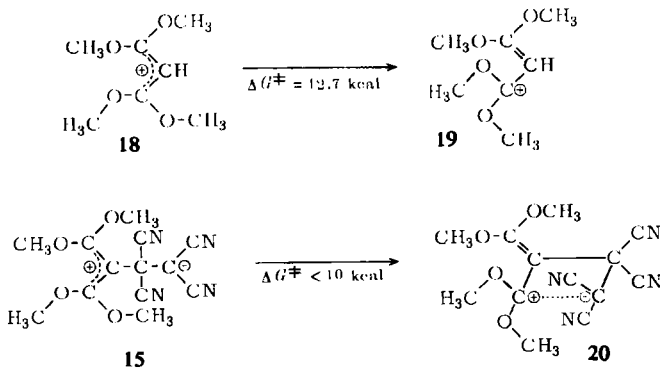
²¹⁾ Das Addukt **3** reagiert unter diesen Bedingungen nicht mit Tetracyanäthylen.

von **16** mit Methanol 1.1.1.3.3.3-Hexamethoxy-propan¹⁾, vielmehr zeigte das NMR-Spektrum der Lösung Signale bei $\tau = 4.83, 6.11, 6.13$ und 6.67 (1 : 3 : 3 : 9), wie sie für **17** zu erwarten sind. Beim Versetzen mit CD_3OD fehlte das Signal bei $\tau = 4.83$, das bei 6.67 zeigte verringerte Intensität.

Diese Ergebnisse zeigen, daß **16** nicht mit **1**, wohl aber mit dem 1.4-Dipol **15** äquilibriert, der sich durch Methanolyse zu **17** abfangen²⁰⁾ ließ. Das Gleichgewicht liegt in Lösung weitgehend auf der Seite von **16**, da das NMR-Signal bei Raumtemperatur ($\tau = 6.28$ in CD_2Cl_2) dem Mittelwert der Signallagen im Tieftemperatur-NMR-Spektrum von **16** ($\tau = 6.36$ in CD_2Cl_2) näher liegt als dem für **15** erwarteten Wert ($\tau = 5.8$).

Die aus der Koaleszenztemperatur bestimmte freie Aktivierungsenergie der Methoxyl-Äquilibrierung liegt mit $\Delta G_{-57^\circ}^\ddagger = 10.5$ kcal/Mol um 2 kcal niedriger als die Rotationsbarriere des Tetramethoxyallyl-Kations (**18**)¹⁾. Dies legt nahe, daß die Methoxylgruppen nicht durch eine Allyl-Rotation im 1.4-Dipol **15** äquilibriert werden, der ja eine Tetramethoxyallyl-Kation-Teilstruktur besitzt. Die Methoxylgruppen können vielmehr im Zuge der Ringöffnung **16** \rightarrow **15** und des Ringschlusses **15** \rightarrow **16** äquilibriert werden, da dabei eine Dimethoxymethyl-Gruppe jeweils um 90° gedreht wird. Damit gibt der erhaltene ΔG^\ddagger -Wert vermutlich die Aktivierungsenergie für den Prozeß **16** \rightarrow **15** an.

Die Aktivierungsenergie für den rückläufigen Prozeß muß dann wegen der Gleichgewichtslage < 10 kcal sein und kann mit der Rotationsbarriere des Tetramethoxyallyl-Kations (**18**) verglichen werden, denn sowohl bei der Rotation **18** \rightarrow **19** wie beim Übergang **15** \rightarrow **20** wird die Resonanz des Tetramethoxyallyl-Kations teilweise aufgehoben. Man erkennt, daß im Übergangszustand **19** der Methoxyl-Äquilibrierung von **18** die positive Ladung an einem Ende des Allyl-Systems lokalisiert ist.



Dieser Vorgang bedarf einer höheren Energiezufuhr als der Übergang **15** \rightarrow **20**, da in **20** die positive Ladung sowohl durch Coulomb-Kräfte wie durch die beginnende Ausbildung einer σ -Bindung stabilisiert wird. Deswegen ist im Fall von **15** eine Methoxyl-Äquilibrierung über die Ausbildung einer Kovalenz – s. **20** – günstiger als durch reine Rotation im Allyl-System – s. **19**²²⁾.

22) Vgl. die komplementäre Diskussion für das Tetramethoxyallyl-Kation¹⁾.

Eine reversible Öffnung von Cyclobutanen zu 1.4-Dipolen wurde erstmals von Huisgen^{20, 23)} an 2.2-Diphenyl-3-alkoxy(bzw. -3-amino)-cyclobutanonen beobachtet. Dabei bildeten sich die 1.4-Dipole umso leichter, je besser die Ladungsstabilisierung im Dipol ist. Entsprechend ließ sich eine reversible Bildung von 1.4-Dipolen aus 1-Sulfonyl-azetidinonen-(2) anhand von Epimerisierungs-²⁴⁾ oder Racemisierungs-Versuchen²⁵⁾ unter noch milderen Bedingungen nachweisen. Die hier beschriebene Äquilibrierung von **16** tritt dank der günstigen Ladungsstabilisierung im 1.4-Dipol **15** noch um einiges leichter ein²⁶⁾ und stellt damit einen Übergang zu den stabilen 1.4-Dipolen^{27, 28)} dar.

Offen bleibt die Frage, ob der 1.4-Dipol **15** eine Zwischenstufe der Addition von **1** an Tetracyanäthylen zu **16** ist, ja ob bei den anderen 2+2-Cycloadditionen von **1** 1.4-Dipole durchlaufen werden? Eine Äquilibrierung $\mathbf{15} \rightleftharpoons \mathbf{16}$ beweist nicht, daß **15** auf dem Wege von **1** zu **16** liegt²⁴⁾. Einstufige 2+2-Cycloadditionen²⁹⁾ an **1** sind durchaus denkbar, sie wären auch nach den neueren Vorstellungen über den Erhalt der Orbitalsymmetrie bei Reaktionen von Kumulenen³⁰⁾ symmetrie-erlaubt. Dies bedeutet jedoch nicht, daß der einstufige Prozeß auch der energiegemäßere ist. Je besser die Ladungen im 1.4-Dipol stabilisiert werden, desto größer ist die Chance, daß ein 1.4-Dipol im Energieprofil der Cycloaddition auftritt (Weg B in Lit.²⁹⁾). Wegen der guten Stabilisierung der positiven Ladung im Tetramethoxyallyl-Kation, und weil das für einen Synchronprozeß benötigte $\pi^*C=C$ -Orbital beim Allen höher liegt als das $\pi^*C=O$ -Orbital bei Ketenen, nehmen wir in Ermangelung definitiver Experimente an, daß die hier beschriebenen 2+2-Cycloadditionen an Tetramethoxyallen (**1**) über 1.4-Dipole als Zwischenstufen verlaufen.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Untersuchungen. Bei den Tieftemperatur-NMR-Messungen wurden wir von Herrn Dr. D. Jung und 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. Karl Duisberg-Stiftung* für die Gewährung eines Stipendiums an Herrn W. S. aussprechen.

23) L. A. Feiler und R. Huisgen, Chem. Ber. **102**, 3428 (1969).

24) F. Effenberger, G. Prossel und P. Fischer, Chem. Ber. **104**, 2002 (1971).

25) H. Bestian, Pure appl. Chem. **27**, 611 (1971).

26) Die **16** entsprechende Verbindung aus Tetrakis-äthylmercapto-Allen äquilibriert bei Raumtemperatur nicht mit einem 1.4-Dipol²⁷⁾, da die Stabilisierung einer positiven Ladung durch eine Alkylmercapto-Gruppe nicht so günstig ist wie durch eine Methoxy-Gruppe.

27) R. Gompper und D. Lach, Angew. Chem. **83**, 46 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. **10**, 70 (1971).

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

29) R. Huisgen, L. A. Feiler und G. Binsch, Chem. Ber. **102**, 3460 (1969).

30) R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. **81**, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 781 (1969).

Beschreibung der Versuche ³¹⁾

1. *Umsetzung von Tetramethoxyallen (1) mit Phenylisocyanat*: Beim Vereinigen von 77 mg (0.48 mMol) **1** in 0.5 ccm wasserfreiem Pentan mit einer Lösung von 60 mg (0.50 mMol) *Phenylisocyanat* in 0.5 ccm des gleichen Solvens schieden sich flockige Kristalle ab. Man erhitze 10 Min. zum Sieden und kühlte auf 0° ab, worauf die ausgeschiedene Festsubstanz mit wenig heißem Petroläther (60–70°) extrahiert wurde. Aus dem Extrakt kristallisierten beim Abkühlen 107 mg (80%) farblose Nadeln von *4,4-Dimethoxy-1-phenyl-3-dimethoxymethylen-azetidinon-(2)* (**3**) vom Schmp. 89°.

$C_{14}H_{17}NO_5$ (279.3) Ber. C 60.20 H 6.13 N 5.01 Gef. C 59.89 H 5.92 N 5.22

IR (KBr): 1740, 1655/cm.

NMR (CCl₄): $s \tau = 6.63, 6.21, 5.78$ und $m 2.7$ wie $6 : 3 : 3 : 5$.

a) *Hydrolyse*: 4.0 mg (0.015 mMol) **3** wurden mit einer Lösung von 30 mg (1.65 mMol) *Wasser* in 1 ccm Äther versetzt und gelegentlich geschüttelt. Nach 1 Stde. wurde das Lösungsmittel abgezogen, wobei 3.5 mg (98%) *Methantricarbonsäure-dimethylester-anilid* (**5**) zurückblieben, die im IR-Spektrum mit nachstehendem Präparat übereinstimmten.

b) *Methantricarbonsäure-dimethylester-anilid* (**5**)³²⁾: 500 mg (3.8 mMol) *Malonsäure-dimethylester*, 400 mg (3.4 mMol) *Phenylisocyanat* und eine Spur *Natriumhydroxid* wurden kurz durchgeschüttelt. Anderntags waren 514 mg (60%) farblose Kristalle von **5** ausgefallen, die aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert den Schmp. 106° zeigten. Das Produkt war dünnschichtchromatographisch nicht einheitlich. Deswegen wurde die langsamer laufende Zone durch präparative Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, CHCl₃) isoliert: Schmp. 96–98° (Lit.³³⁾: 97–98°).

IR (KBr): 3300, 1750, 1730, 1660 und 1550/cm.

NMR (CDCl₃): $s \tau = 6.15$ und 5.50 wie $6 : 1$, m arom. Protonen $\tau = 2.5$.

c) *Reaktion von 5 mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolindion-(3.5)*: Beim Versetzen einer Lösung von 6.0 mg (0.024 mMol) **5** in 0.5 ccm Äther mit einer Lösung von 3.0 mg (0.017 mMol) *4-Phenyl-1.2.4-triazolindion-(3.5)* in 0.5 ccm Äther schieden sich sogleich farblose Nadeln ab, die aus Methylenchlorid/Petroläther (40–60°) umkristallisiert wurden: 6.00 mg (83%) [*3,5-Dioxo-4-phenyl-1.2.4-triazolidinyl-(1)*]-*methantricarbonsäure-dimethylester-anilid* vom Schmp. 150–151°.

$C_{20}H_{18}N_4O_7$ (426.4) Ber. C 56.34 H 4.22 Gef. C 56.61 H 4.37

IR (KBr): 3380, 3180, 1760, 1725, 1695 und 1540/cm.

NMR (CDCl₃): $s \tau = 6.10$, $m 2.5$ wie $3 : 5$.

2. *Umsetzung von Tetramethoxyallen (1) mit Azodicarbonsäure-diäthylester*: Beim 15 min. Erhitzen von 201 mg (1.25 mMol) **1** und 203 mg (1.17 mMol) *Azodicarbonsäure-diäthylester* auf 100° hellte sich die Farbe der Reaktionsmischung von orange nach gelb auf. Die über Nacht ausgefallenen Kristalle wurden mit wenig Äther gewaschen und aus Äther/Petrol-

³¹⁾ Alle Umsetzungen von **1** wurden unter Reinst-Stickstoff in Gefäßen ausgeführt, die zuvor i. Vak. ausgeheizt wurden. Schmelzpunktsangaben sind korrigiert.

³²⁾ Vgl. *W. Dieckmann, J. Hoppe* und *R. Stein*, Ber. dtsh. chem. Ges. **37**, 4627 (1904).

³³⁾ *T. Agawa, T. Minami* und *S. Minami*, Kogyo Kagaku Zasshi **68**, 2370 (1965), *C. A.* **64**, 14114g (1966); *H. Böhme* und *L. Häfner*, Chem. Ber. **99**, 879 (1966), geben einen anderen Schmp. (114–116°) an.

äther (1 : 2) umkristallisiert: 169 mg (43%) 4,4-Dimethoxy-3-dimethoxymethylen-1,2-diazetidindicarbonsäure-(1,2)-diäthylester (6) vom Schmp. 85°.

$C_{13}H_{22}N_2O_8$ (334.3) Ber. C 46.70 H 6.63 N 8.37 Gef. C 46.49 H 6.58 N 8.02

Massenspektrum: $M^+ - CH_3O$ *m/e* 303.

IR (KBr): 1800, 1722, 1620/cm; (CCl₄): 1785, 1740, 1628/cm.

NMR (CCl₄): AB-Teil eines ABX₃-Systems: A τ = 5.62, B 5.80, J_{AB} = 10.5 Hz, J_{AX} = J_{BX} = 7 Hz (2 H); AB-Teil eines ABX₃-Systems: A 6.28, B 6.40, J_{AB} = 10 Hz, J_{AX} = J_{BX} = 7 Hz (2 H); t (J = 7 Hz) 8.62 (3 H) und 8.89 (3 H), s 5.95, 6.65, 6.68 und 6.83 (jeweils 3 H).

3. Umsetzung von Tetramethoxyallen (I) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion-(3,5): Zur gerührten Lösung von 132 mg (0.83 mMol) I in 1 ccm Toluol tropfte man bei -30° langsam eine Lösung von 145 mg (0.83 mMol) 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion-(3,5) in 10 ccm Toluol. Dabei trat jeweils an der Eintropfstelle kurzzeitig eine tiefviolette Farbe auf. Aus der hellgelben Reaktionsmischung kristallisierten 192 mg (69%) 7,7-Dimethoxy-3-phenyl-6-dimethoxymethylen-1,3,5-triaza-bicyclo[3,2,0]heptandion-(2,4) (8) aus, die nach Waschen mit Toluol und Äther den Schmp. 125–128° zeigten.

$C_{15}H_{17}N_3O_6$ (335.3) Ber. C 53.73 H 5.11 Gef. C 54.28 H 5.04

IR (KBr): 1760, 1710, 1640/cm.

NMR (CH₂Cl₂): s τ = 6.11, 6.25 und 6.61 wie 1 : 1 : 2, breites s 2.5 der arom. Protonen.

a) Hydrolyse: 150 mg (0.45 mMol) 8 wurden mit 0.5 ccm Wasser und 5 ccm Methylenchlorid kurz durchgeschüttelt. Nach Trocknen der organischen Phase über Molekularsieb gewann man 134 mg (93%) farblosen 3,3-Dimethoxy-2-[3,5-dioxo-4-phenyl-1,2,4-triazolidinyl-(1)]-j-acrylsäure-methylester (9), nach Umkristallisieren aus Methylenchlorid/Petroläther (40–60°) Schmp. 160–162°.

$C_{14}H_{15}N_3O_6$ (321.3) Ber. C 52.33 H 4.70 N 13.07 Gef. C 52.16 H 4.59 N 13.25

IR (KBr): 3080, 1775, 1695, 1590 und 1440/cm.

NMR (CDCl₃): s τ = 2.52, 5.92, 6.08 und 6.26 wie 5 : 3 : 3 : 3.

4. Umsetzung von Tetramethoxyallen (I) mit Nitrosobenzol: Beim Erwärmen einer Mischung von 474 mg (2.9 mMol) I und 316 mg (2.96 mMol) Nitrosobenzol reagierte die anfänglich grüne Schmelze zwischen 30 und 60° exotherm, wobei ein starker Geruch nach Phenylisocyanid auftrat. Bei 100°/2 Torr destillierte man 10.5 mg (4%) Dimethylcarbonat ab, das anhand des IR-Spektrums identifiziert wurde. Der kristalline Rückstand zeigte im IR-Spektrum eine Bande bei 2125/cm (Phenylisocyanid). Nach Waschen mit wenig Petroläther (40–60°) wurde aus diesem Lösungsmittel unter Verwendung von Aktivkohle umkristallisiert, wobei man bei -15° 320 mg (40%) farbloses 3,3,3-Trimethoxy-brenztraubensäure-methylester-anil (13) vom Schmp. 60–62° erhielt.

$C_{13}H_{17}NO_5$ (267.3) Ber. C 58.42 H 6.41 N 5.24 Gef. C 58.43 H 6.30 N 5.14

IR (KBr): 1735 und 1660/cm.

NMR (CCl₄): s τ = 6.50 und 6.62, m 3.0 wie 3 : 9 : 5.

Massenspektrum: *m/e* = 267, 236, 105, 77, 59.

5. Umsetzung von Tetramethoxyallen (I) mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester: Eine Lösung von 61 mg (0.38 mMol) I in 1 ccm Äther wurde tropfenweise mit einer äther. Lösung von 54 mg (0.38 mMol) Acetylendicarbonsäure-dimethylester versetzt. Nach 30 Min. wurde durch Zugabe von 3 ccm Petroläther (40–60°) das Produkt in roten Tröpfchen abgeschie-

den, die nach mehrtägigem Stehenlassen bei -15° durchkristallisierten: 82 mg (72%) 4,4-Dimethoxy-3-dimethoxymethylen-cyclobuten-(1)-dicarbonsäure-(1,2)-dimethylester (**14**), nach Waschen mit Petroläther/Äther (1 : 1) Schmp. 72° .

$C_{13}H_{18}O_8$ (302.3) Mol.-Gew. 302 (massenspektrometr.)

IR (CCl_4): 1750, 1720, 1665, 1580, 1260 und 1090/cm.

NMR (CCl_4): $s \tau = 6.07, 6.20, 6.29, 6.38$ und 6.55 wie 1 : 1 : 1 : 1 : 2.

6. Umsetzung von Tetramethoxyallen (**1**) mit Tetracyanäthylen: Beim Eintropfen einer Lösung von 75 mg (0.59 mMol) Tetracyanäthylen in 5 ccm Toluol zu einer bei -10° gerührten Lösung von 96 mg (0.60 mMol) **1** in 1 ccm Toluol verschwand die Farbe des Charge-Transfer-Komplexes (Tetracyanäthylen/Toluol) augenblicklich, worauf farblose Kristalle ausfielen. Nach Waschen mit Petroläther ($60-70^{\circ}$) und Äther gewann man 157 mg (93%) des sehr zersetzlichen **16** vom Zers.-P. $105-110^{\circ}$.

$C_{13}H_{12}N_4O_4$ (288.3) Ber. C 54.16 H 4.19 Gef. C 54.10 H 4.19

IR ($CHCl_3$): 1630, 1455, 1310 und 1085/cm; (KBr): 2245, 2200, 2165, 2105, 1630, 1470, 1440, 1425, 1330 und 1080/cm.

NMR ($CDCl_3$): $s \tau = 6.23$, in CD_2Cl_2 (bezogen auf $CDHCl_2$) $\tau = 6.28$, bei -90° Aufspaltung 46.5 Hz (100 MHz). Koaleszenz bei -57° entspricht $k_{-57^{\circ}} = 103 \text{ sec}^{-1}$.

a) Umsetzung mit Phenylisocyanat: Eine Lösung von 12 mg (0.075 mMol) **16** in $CDCl_3$ wurde mit 0.5 ccm Phenylisocyanat versetzt. Im NMR-Spektrum zeigten sich nur die Signale von Phenylisocyanat und von **16**.

Eine Lösung von 16 mg (0.10 mMol) **1** in 1 ccm Methylenchlorid wurde bei 0° mit einer Lösung von 12 mg (0.095 mMol) Tetracyanäthylen in 2 ccm Toluol versetzt. Dann wurden unter Kühlung 60 mg (0.5 mMol) Phenylisocyanat zugegeben. Durch Zugabe von Pentan ließen sich farblose Kristalle von **16** ausfällen. In der Mutterlauge konnte dünnschichtchromatographisch kein **3** nachgewiesen werden.

b) Umsetzung mit Methanol: Eine Lösung von 10 mg (0.063 mMol) **16** in ca. 0.5 ccm $CDCl_3$ wurde mit einem Tropfen Methanol- d_4 versetzt, worauf im NMR-Spektrum das s bei $\tau = 6.23$ verschwand und bei $\tau = 6.11, 6.13$ und 6.67 neue Signale wie 1 : 1 : 2 auftauchten.

Ein gleichartiger Versuch mit Methanol führte zum Auftauchen von s bei $\tau = 4.83, 6.11, 6.13$ und 6.67 im Verhältnis 1 : 3 : 3 : 9.

Zur Lösung von 23 mg (0.14 mMol) **1** in 1 ccm Toluol gab man bei -10° 18 mg (0.14 mMol) Tetracyanäthylen in 2 ccm Toluol. Dann wurde mit 30 mg (0.94 mMol) Methanol versetzt und nach Durchschütteln durch Zugabe von Petroläther ($40-60^{\circ}$) flockige, leicht gelbe Kristalle von 1,1-Dimethoxy-2-trimethoxymethyl-3,3,4,4-tetracyan-buten-(1) (**17**) vom Schmp. $95-98^{\circ}$ ausgefällt.

NMR ($CDCl_3$): $s \tau = 4.83, 6.11, 6.13, 6.67$ wie 1 : 3 : 3 : 9.

IR (KBr): 2220, 2180, 1655/cm.

Massenspektrum: $m/e = 320 (M^+), 289, 105, 59$.