

Methylenedioxyhetarene, I

Zur Darstellung von 3,4-Methylenedioxythiophen-, -furan- und -pyrrol-Abkömmlingen

Franz Dallacker* und Volker Mues

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
D-5100 Aachen, Prof.-Pirlet-Str. 1

Eingegangen am 23. August 1974

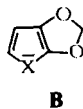
Es wird über Methylierungsversuche an 3,4-Dihydroxy-Verbindungen der Thiophen-, Furan-, 1-Phenyl- und 1-(Äthoxycarbonylmethyl)-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester berichtet. Die Methylierungen führen nur beim 3,4-Dihydroxy-2,5-thiophenedicarbonsäure-diäthylester (**1**) zu den 3,4-Methylenedioxythiophen-Derivaten **2** und **3**, wobei als Nebenprodukt der Dithieno[3,4-*b*:3',4'-*g*]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester (**4**) gebildet wird. Bei dem Furan- (**5a**) und den Pyrrol-Derivaten **7a** und **b** entstehen die Difuro- (**6**) bzw. die Dipyrrolo[3,4-*b*:3',4'-*g*]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester **8a**, **b**.

Methylenedioxybetarenes, I

On the Preparation of 3,4-Methylenedioxythiophene-, -furan-, and -pyrrole Derivatives

Methylation experiments with 3,4-dihydroxy compounds of diethyl thiophene-, furan-, 1-phenyl-, and 1-(ethoxycarbonylmethyl)-2,5-pyrroledicarboxylate are reported. Methylations lead only with diethyl 3,4-dihydroxy-2,5-thiophenedicarboxylate (**1**) to the 3,4-methylenedioxythiophene derivatives **2** and **3** with formation of diethyl dithieno[3,4-*b*:3',4'-*g*]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarboxylate (**4**) as by-product. The furan- (**5a**) and pyrrole derivatives **7a** and **b** give the tetraethyl difuro- (**6**) and dipyrrolo[3,4-*b*:3',4'-*g*]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarboxylates **8a** and **b**, respectively.

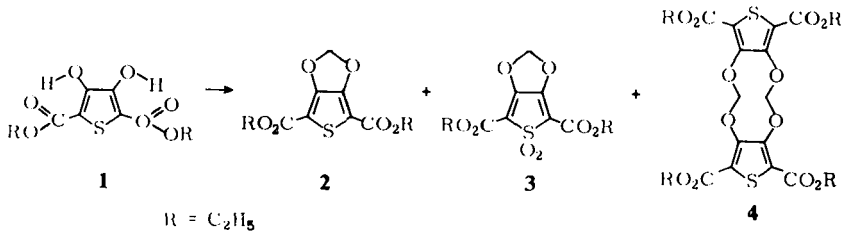
Dioxolohetarene vom Typ **A** und **B** wurden bisher noch nicht beschrieben.



3,4-Methylenedioxythiophen-Abkömmlinge

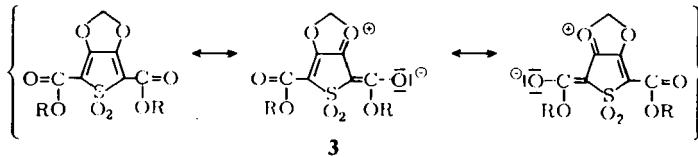
Auf der Suche nach Methylenedioxybenzol-Analoga bemühten wir uns zunächst um die Darstellung von 3,4-Methylenedioxythiophen-Abkömmlingen. Hierzu erschienen uns Verbindungen mit hoher Tendenz zur Enolisierung besonders geeignet. Diese

Voraussetzung erfüllt 3,4-Dioxo-tetrahydrothiophendicarbonsäure-diäthylester¹⁾. Seine Enol-Formen werden durch Wasserstoff-Brückenbindungen mit den Carbonylsauerstoffen der Esterfunktionen stabilisiert.



Während die Methylierung von **1** mit Bromchlormethan/Kaliumcarbonat in Aceton nicht zum Erfolg führte, gelang die Darstellung von **2** in *N,N*-Dimethylformamid in 74proz. Ausbeute. Ähnlich glatt verlaufen Methylierungen in Hexamethylphosphorsäuretriamid oder in Dimethylsulfoxid.

Neben **2** fällt in 10- bis 15proz. Ausbeute eine weitere Verbindung an, die als ein Abkömmling des Thiophen-*S,S*-dioxids (**3**) identifiziert werden konnte. Bei Arbeiten unter Schutzgas oder bei Zusatz von wenig Dinatriumdithionit entsteht **3** nicht. Zu seiner Identifizierung behandelten wir **2** mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxid in Eisessig. Das dabei entstehende Produkt war mit **3** identisch. Die Verbindung **3**, die formal als ein cyclisches 1,3-Dien, verbunden mit der sich an der Ringmesomerie nicht mehr beteiligenden Sulfonylgruppe aufgefaßt werden kann, erwies sich als überraschend reaktionsträge. Sie reagiert weder mit Acetylendicarbonsäurediester noch mit Brom in siedendem Chloroform. Diese Stabilisierung dürfte durch Mesomerie bedingt sein:



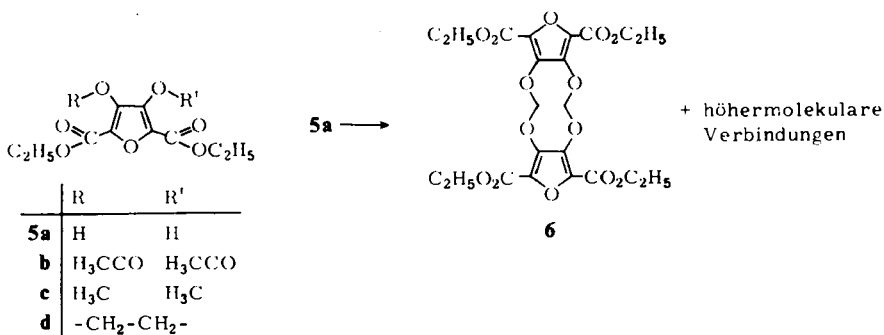
Aus dem Methylierungsgemisch von **1** isoliert man weiterhin geringe Mengen des Bis-formals **4**, dessen Mol.-Masse osmometrisch ermittelt wurde.

Versuche zur Darstellung von 3,4-Methylenedioxyfuran-Derivaten

Während sich der 3,4-Dihydroxy-2,5-furandicarbonsäurediester **5a** unter normalen Bedingungen als leicht acetylierbar, methylierbar und äthylierbar zu **5b**, **c** und **d**

¹⁾ J. Z. Mortensen, B. Hedegaard und S. O. Lawesson, *Tetrahedron* **27**, 3839 (1971); V. N. Gogte, L. G. Shah, B. D. Tilak, K. N. Gadekar und M. B. Saharabudhe, ebenda **23**, 2437 (1967); T. N. Gosh, *J. Indian Chem. Soc.* **14**, 713 (1937); P. C. Guha und B. H. Iyer, *J. Indian Inst. Sci. A* **21**, 115 (1938) [*C. A.* **33**, 2134 (1939)]; **A** **23**, 159 (1941) [*C. A.* **36**, 3157 (1942)]; E. W. Fager, *J. Amer. Chem. Soc.* **67**, 2217 (1945); R. H. Eastman und R. M. Wagner, ebenda **71**, 4089 (1949); C. G. Overberger und J. Lal, ebenda **73**, 2956 (1951); H. von Euler und H. Hasselquist, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* **306**, 49 (1956); M. B. Sarasrabudhe, M. V. Nerurkar, L. B. Kotnis, B. D. Tilak und M. D. Bhausaar, *Nature (London)* **184**, 202 (1959); M. R. Thacker und G. Bagavant, *J. Indian Chem. Soc.* **45**, 885 (1968) [*C. A.* **70**, 37110 g (1969)].

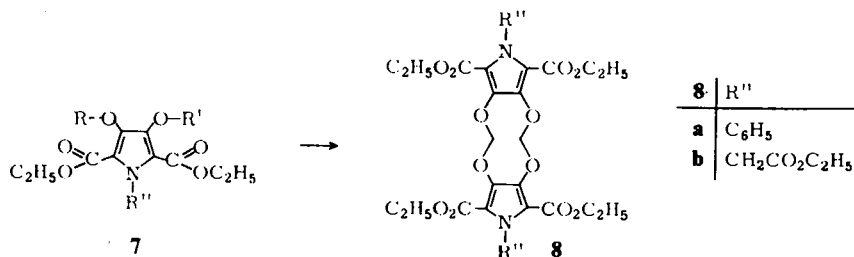
erwies, führte seine Behandlung mit Bromchlormethan/Kaliumcarbonat in DMF ausschließlich zu einem Gemisch höhermolekularer Verbindungen, aus dem nur das Bis-formal **6** in analysenreiner Form erhalten werden konnte:



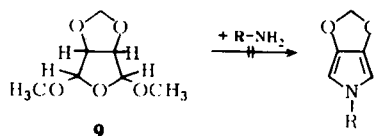
Die in der Siedehitze in Äthanol/DMF unlöslichen Substanzen wiesen Zers.-Punkte oberhalb 250°C auf. Sie konnten chromatographisch nicht getrennt werden.

Versuche zur Darstellung von 3,4-Methylenedioxy-pyrrol-Derivaten

Sowohl der 1-Phenyl- als auch der 1-(Äthoxycarbonylmethyl)-3,4-dihydroxy-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (**7a** bzw. **d**) sind der Acetylierung zu **7b** bzw. **e** und der Äthylenierung zu **7c** und **f** zugänglich. Die Methylenierungen führen in hohen Ausbeuten nur zu den Bis-formalen **8a** und **b**. Im Unterschied zum Furanderivat **5a** erfolgte bei Einwirkung von Diazomethan oder Dimethylsulfat auf **7a** bzw. **d** keine Methylierung.



7	R	R'	R''
a	H	H	C ₆ H ₅
b	H ₃ CCO	H ₃ CCO	C ₆ H ₅
c	-CH ₂ -CH ₂		C ₆ H ₅
d	H	H	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅
e	H ₃ CCO	H ₃ CCO	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅
f	-CH ₂ -CH ₂ -		CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅



Schließlich versuchten wir 3,4-Methylenedioxy-pyrrol-Derivate durch Behandlung von 2,5-Dimethoxy-3,4-methylenedioxytetrahydrofuran (**9**) mit Aminen darzustellen. Der Methylenäther **9** überstand unverändert mehrstündiges Erhitzen in Hydrazinhydrat sowie die Behandlung mit Anilin bei 280°C.

Bei Einwirkung von verd. Schwefelsäure und Basen in der Siedehitze machen sich nur geringfügige Methylenätherspaltungen bemerkbar. Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß nur 3,4-Dihydroxythiophendicarbonsäurediester in Dioxol-Derivate überführbar sind. Als Erklärung kann man die häufig zitierbare Resonanzenergie dieser Heterocyclen hier wohl kaum anführen. In diesen Ringsystemen kommt den Atomabständen der Heteroatome eine besondere Bedeutung zu.

		\AA	
Thiophen	C-S	1,74	
Pyrrol	C-N	1,42	
Furan	C-O	1,46	

Wie auch im Modell gezeigt werden kann, bewirkt das voluminösere Heteroatom Schwefel eine nur relativ geringe Spannung auf das ankondensierte Dioxolsystem. Pyrrol und Furan weichen der Dioxol-Bildung zu Gunsten des spannungsfreien Tetroxecins aus.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. — Die Reinheit der Substanzen wurde gas- bzw. dünnstschichtchromatographisch überprüft. IR-Spektren: Leitz-Spektrograph Nr. 65; $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian-A60-Gerät (TMS als innerer Standard).

3,4-Dihydroxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester (1): Unter kräftigem Rühren gibt man zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 51.5 g Natrium in 500 ml Äthanol ein Gemisch von 206.15 g Thiodiessigsäure-diäthylester und 146.15 g Oxalsäure-diäthylester, erhitzt 5 h unter Rückfluß und läßt erkalten. Man saugt das Dinatriumsalz ab, löst in Wasser, filtriert und gießt das Filtrat in kalte verd. Salzsäure. 195.1 g (72%) farblose Kristalle, Schmp. 134°C (aus Äthanol/Essigester) (Lit.²⁾ 134°C ; keine Ausbeuteangabe). — IR (KBr): 3300 (OH), 1682 cm^{-1} (CO).

3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester (2), *3,4-Methylenedioxy-2,5-thiophendicarbonsäure-diäthylester-S,S-dioxid (3)* und *Dithieno[3,4-b:3',4'-g]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester (4)*: Unter Feuchtigkeitsausschluß und Rühren erhitzt man ein Gemisch von 52 g Ester 1, 28.5 g Bromchlormethan, 120 ml DMF und 30.4 g K_2CO_3 24 h auf 100°C (Badtemp.). Man saugt noch heiß von den anorganischen Salzen und 4 ab, kühlt das Filtrat auf Raumtemp., filtriert 3 ab, engt i. Vak. zur Trockne ein, extrahiert mehrmals mit siedendem Essigester, filtriert und reinigt den Destillations-Rückstand i. Vak. Aus Äthanol 40 g (74%) farblose Kristalle von 2, Schmp. 123°C , Sdp. $185\text{--}195^\circ\text{C}/1.8\text{ Torr}$. — IR (KBr): 1705 und 1685 (CO) , 1025, 997 und 943 cm^{-1} (OCH_2O). — $^1\text{H-NMR}$ (D_3CSOCD_3): δ – 6.63 ppm (s, CH_2).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$ (272.3) Ber. C 48.53 H 4.34

Gef. C 48.52 H 4.59 Mol.-Masse 276 (osmometr. in Aceton)

3: a) Man wäscht das Rohprodukt gut mit Aceton und kristallisiert aus Chlorbenzol um. Ausb. 10–15%.

b) Man löst 13.6 g 2 unter Erwärmen in 200 ml Eisessig, gibt 0.1 mol 30proz. H_2O_2 -Lösung zu und rührt 2 h bei 95°C . Man destilliert i. Vak. ca. 150 ml Essigsäure ab und läßt bei Raumtemp. kristallisieren. Aus Eisessig oder Chlorbenzol 11.9 g (78%) farblose Kristalle

²⁾ O. Hinsberg, Ber. Deut. Chem. Ges. **43**, 901 (1910); **45**, 2413 (1912).

vom Schmp. und Misch-Schmp. mit dem nach a) erhaltenen Produkt 219°C. — IR (KBr): 1698 (CO), 1302, 1290 und 1149 cm⁻¹ (SO₂).

C₁₁H₁₂O₈S (304.3) Ber. C 43.43 H 3.98

Gef. C 43.35 H 3.91 Mol.-Masse 305 (osmometr. in Aceton)

4: Man löst in 60°C warmem Wasser und kristallisiert mehrmals aus Eisessig und (I) Chlorbenzol um. Blaßgelbe Kristalle, Schmp. 209—210°C. — IR (KBr): 1720 und 1618 cm⁻¹ (CO). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.07 ppm (s, CH₂).

C₂₂H₂₄O₁₂S₂ (544.5) Ber. C 48.53 H 4.34

Gef. C 48.59 H 4.31 Mol.-Masse 560 (osmometr. in Chloroform)

3,4-Dihydroxy-2,5-furandicarbonsäure-diäthylester (5a): Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 103 g Natrium in 1000 ml Äthanol rührt man unter Feuchtigkeitsausschluß ein Gemisch von 380.2 g Oxydiessigsäure-diäthylester und 292.3 g Oxalsäure-diäthylester, erhitzt nach beendeter Zugabe 5 h unter Rückfluß, löst die ausgefallenen Salze in Wasser und gießt in kalte verd. Salzsäure. Aus Äthanol/Essigester (1:1) 379.8 g (78%) farblose Kristalle, Schmp. 189°C (Lit.³⁾ 189°C). — IR (KBr): 3365 (OH), 1685 und 1657 cm⁻¹ (CO).

3,4-Diacetoxy-2,5-furandicarbonsäure-diäthylester (5b): Unter Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein Gemisch von 4.88 g 5a, 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 30 ml Acetanhydrid 2 h auf 100°C, gießt auf Eis, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um. 6.5 g (quantitat.) farblose Kristalle, Schmp. 69—70°C (Lit.⁴): Öl, Sdp. 235°C). — IR (KBr): 1792 und 1715 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₆O₉ (328.3) Ber. C 51.22 H 4.91 Gef. C 51.43 H 5.04

3,4-Dimethoxy-2,5-furandicarbonsäure-diäthylester (5c): Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man ein Gemisch von 48.8 g 5a, 47.2 ml Dimethylsulfat, 69.1 g K₂CO₃ und 150 ml Aceton 24 h unter Rückfluß, saugt ab, extrahiert das Filtrat mit 2 Liter Äther, wäscht den Extrakt mit verd. Natronlauge und Wasser und trocknet über MgSO₄. 37.4 g (69%) Öl, Sdp. 125°C/0.25 Torr, das zu farblosen Kristallen, Schmp. 50°C, erstarrt (Lit.⁴) Schmp. 48°C). — IR (KBr): 1715 und 1705 cm⁻¹ (CO).

3,4-Äthylendioxy-2,5-furandicarbonsäure-diäthylester (5d): Unter Feuchtigkeitsausschluß rührt man ein Gemisch von 24.4 g 5a, 60 ml DMF, 15.2 g K₂CO₃ und 23.3 g 1,2-Dibromäthan 23 h bei 70—80°C (Badtemp.). Das noch warme Gemisch verdünnt man mit 500 ml Aceton, erhitzt kurz zum Sieden, saugt noch warm ab, engt das Filtrat i. Vak. zur Trockne ein und kristallisiert den Rückstand aus Äthanol um. 21.4 g (79%) (Lit.⁵) 37%) farblose Kristalle, Schmp. 174—175°C (Lit.⁵) 174—175°C). — IR (KBr): 1722 und 1700 (CO), 1041, 1021 und 942 cm⁻¹ (OCH₂CH₂O).

Difuro[3.4-b:3'.4'-g]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester (6): Man rührt ein Gemisch von 24.4 g 5a, 200 ml DMF, 15.2 g K₂CO₃ und 14.2 g Bromchlormethan 24 h bei 100°C (Badtemp.), saugt noch heiß ab, läßt bei Raumtemp. kristallisieren, saugt ab, wäscht den Rückstand mit Essigester und kristallisiert aus Äthanol/DMF (5:1) um. 6.5 g (25%) farblose Kristalle, Schmp. 213°C. — IR (KBr): 1735 (CO), 1053, 1033, 1015 und 994 cm⁻¹ (OCH₂O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.97 ppm (s, CH₂).

C₂₂H₂₄O₁₄ (512.4) Ber. C 51.56 H 4.72

Gef. C 51.51 H 4.56 Mol.-Masse 515 (osmometr. in Benzol)

³⁾ B. Johnson und C. O. Johns, Amer. Chem. J. 36, 290 (1906).

⁴⁾ W. M. Hoehn, Iowa State College J. Sci. 11, 66 (1936—1937) [C. A. 31, 1800 (1937)].

⁵⁾ Siehe Guha und Iyer in l. c.¹⁾.

3,4-Dihydroxy-1-phenyl-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (7a): Unter Feuchtigkeitsausschluß gibt man zur Lösung von 50 g Natrium in 500 ml Äthanol unter kräftigem Rühren ein Gemisch von 265.3 g *N*-Phenyliminodiessigsäure-diäthylester und 196.2 g Oxalsäure-diäthylester, erhitzt 4 h unter Rückfluß, löst in Wasser und extrahiert mit Äther. Man versetzt die wäbr. Phase mit kalter verd. Salzsäure, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um. 211.1 g (69%) farblose Kristalle, Schmp. 137°C (Lit.⁶⁾ 137–138°C). — IR (KBr): 3335 (OH), 1680 und 1655 cm⁻¹ (CO).

3,4-Diacetoxy-1-phenyl-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (7b): 3.19 g **7a**, 2.5 g wasserfreies Natriumacetat und 30 ml Acetanhydrid werden 2 h bei 100°C (Badtemp.) erhitzt. Man gießt auf Eis, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um. 3.9 g (97%) farblose Kristalle, Schmp. 95–96°C. — IR (KBr): 1780 (OCO), 1724 und 1707 cm⁻¹ (CO).

C₂₀H₂₁NO₈ (403.4) Ber. C 59.55 H 5.25 N 3.47 Gef. C 59.74 H 5.34 N 3.60

3,4-Äthylendioxy-1-phenyl-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (7c): Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß erhitzt man eine Mischung von 31.9 g **7a**, 60 ml DMF, 15.2 g wasserfreiem K₂CO₃ und 23.3 g 1,2-Dibromäthan 23 h auf 75–80°C (Badtemp.), verdünnt mit 500 ml Aceton, erhitzt kurz zum Sieden und saugt ab. Das Filtrat wird i. Vak. zur Trockne eingengt, der Rückstand mit Äthanol aufgeköcht und heiß filtriert. 26.7 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 148–149°C. — IR (KBr): 1685 (CO), 1048, 1018 und 950 cm⁻¹ (OCH₂CH₂O).

C₁₈H₁₉NO₆ (345.3) Ber. C 62.60 H 5.55 N 4.06

Gef. C 62.51 H 5.48 N 4.14 Mol.-Masse 339 (osmometr. in Aceton)

1-Äthoxycarbonylmethyl-3,4-dihydroxy-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (7d): Ein Gemisch von 31 g Nitritotriessigsäure-triäthylester und 16.5 g Oxalsäure-diäthylester rührt man zu einer auf 0°C abgekühlten Lösung von 55 g Natrium in 70 ml Äthanol, erhitzt 5 h unter Rückfluß, löst in Wasser, filtriert und gießt das Filtrat in kalte verd. Salzsäure. Aus Cyclohexan/Essigester (3:1) 26.5 g (72%) farblose Kristalle, Schmp. 116–117°C. — IR (KBr): 3300 (OH), 1745, 1680 und 1653 cm⁻¹ (CO).

C₁₄H₁₉NO₈ (329.8) Ber. C 51.06 H 5.82 N 4.25

Gef. C 51.21 H 6.01 N 4.50 Mol.-Masse 329 (osmometr. in Aceton)

3,4-Diacetoxy-1-äthoxycarbonylmethyl-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (7e): Man erhitzt 3.3 g **7d**, 2.5 g wasserfreies Natriumacetat und 30 ml Acetanhydrid 2 h auf 100°C, gießt auf Eis, extrahiert mit Äther und wäscht den Extrakt mit Sodalösung, verd. Natronlauge und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Nach Trocknen über MgSO₄ kristallisiert man den öligen Rückstand mehrmals aus Äthanol um. 3.0 g (72%) farblose Substanz, Schmp. 65°C. — IR (KBr): 1775 (OCO), 1752 und 1715 cm⁻¹ (CO).

C₁₈H₂₃NO₁₀ (413.4) Ber. C 52.3 H 5.61 N 3.39 Gef. C 52.48 H 5.63 N 3.42

3,4-Äthylendioxy-1-äthoxycarbonylmethyl-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester (7f): Bei einer Badtemp. von 80°C erhitzt man ein Gemisch von 6.6 g **7d**, 30 ml DMF, 3.5 g K₂CO₃ und 4.15 g 1,2-Dibromäthan 30 h unter Rückfluß, saugt noch heiß ab, versetzt das Filtrat mit 500 ml Äther und wäscht den Extrakt mit Wasser, verd. Natronlauge und mit Wasser bis zur neutralen Reaktion. Aus Äthanol 3.8 g (54%) farblose Kristalle, Schmp. 111°C. — IR (KBr): 1752, 1680 (CO), 1028, 1020 und 956 cm⁻¹ (OCH₂CH₂O).

C₁₆H₂₁NO₈ (355.3) Ber. C 54.08 H 5.96 N 3.94

Gef. C 54.32 H 6.19 N 3.87 Mol.-Masse 349 (osmometr. in Aceton)

⁶⁾ B. Johnson und R. Bengis, J. Amer. Chem. Soc. 33, 745 (1911).

2,8-Diphenyldipyrrolo[3.4-b:3'.4'-g]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester (8a): Unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß werden 63.8 g **7a**, 100 ml DMF, 30.4 g K₂CO₃ und 28.5 g Bromchlormethan 24 h auf 75–80°C erhitzt. Das erkaltete Gemisch saugt man scharf ab, wäscht mit DMF und Methanol, behandelt den Rückstand zunächst mit kaltem, dann mit 50–60°C heißem Wasser, setzt DMF zu, erhitzt kurz zum Sieden und stellt zur Kristallisation. 49 g (74%) farblose Substanz, Schmp. 214°C (DMF). — IR (KBr): 1708 und 1688 (CO), 1052, 1030, 982 und 923 cm⁻¹ (OCH₂O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.88 ppm (s, CH₂).

C₃₄H₃₄N₂O₁₂ (662.6) Ber. C 61.63 H 5.17 N 4.23

Gef. C 61.43 H 5.18 N 4.28

Mol.-Masse 651 (osmometr. in Chloroform)

2,8-Bis(äthoxycarbonylmethyl)dipyrrolo[3.4-b:3'.4'-g]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester (8b): Darstellung analog **8a** aus 6.6 g **7d**, 30 ml DMF, 3.5 g K₂CO₃ und 2.85 g Bromchlormethan. Man gibt 250 ml Aceton zu, erhitzt zum Sieden, saugt ab, engt das Filtrat i. Vak. zur Trockene ein und kristallisiert den Rückstand aus Aceton um. 4.9 g (72%) farblose Substanz, Schmp. 192°C. — IR (KBr): 1755 und 1710 (CO), 1033, 1017, 951 und 924 cm⁻¹ (OCH₂O). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.71 (s, CH₂).

C₃₀H₃₈N₂O₁₆ (682.6) Ber. C 52.78 H 5.61 N 4.10

Gef. C 52.68 H 5.67 N 4.16

Mol.-Masse 675 (osmometr. in Chloroform)

2,5-Dimethoxy-3,4-methylenedioxytetrahydrofuran (9): 328.3 g *cis*-3,4-Dihydroxy-2,5-dimethoxytetrahydrofuran⁷⁾ werden mit 284.5 g Bromchlormethan, 304 g K₂CO₃ und 1500 ml absol. Aceton 75 h unter Rückfluß erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch saugt man ab, engt das Filtrat i. Vak. auf ca. 500 ml ein, setzt 1000 ml Äther zu und filtriert erneut ab. Das Filtrat unterwirft man einer frakt. Destillation bei 10 Torr. Sdp. 56°C: 4-Hydroxy-4-methyl-2-pentanone; Siedebereich 90–95°C: 144 g (41%) farbloses Öl (**9**); Siedebereich oberhalb 150°C: 154.1 g Ausgangsverbindung. — **9**: IR (KBr): 1033, 1025, 1005, 963, 940 und 933 cm⁻¹ (COC). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.11 ppm (s, CH₂).

C₇H₁₂O₅ (176.2) Ber. C 47.73 H 6.87

Gef. C 47.91 H 6.98 Mol.-Masse 178 (osmometr. in Aceton)

⁷⁾ J. C. Sheehan und B. M. Bloom, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3825 (1952).