

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

Tetramethoxy-äthylen, VIII¹⁾

Reaktion von Tetramethoxy-äthylen mit Tosylazid

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

(Eingegangen am 25. Februar 1971)

Die Umsetzung von Tetramethoxy-äthylen (**1a**) mit *p*-Toluolsulfonsäure-azid (**2**) liefert in einer Reaktion, die erster Ordnung bezüglich jeder der Komponenten ist, das Kohlensäure-Derivat **3a**. Eine Dissoziation von **1a** in zwei Moleküle Dimethoxy-carben (**5**) unter den angewandten Bedingungen wird dadurch wie auch durch Kreuzungsversuche an isotonenmarkiertem **1a** ausgeschlossen.

Tetramethoxyethylene, VIII¹⁾

Reaction of Tetramethoxyethylene with Tosyl Azide

Tetramethoxyethylene (**1a**) and tosyl azide (**2**) yield the imidocarbonate **3a** in a reaction that is first order with respect to each of the reactants. These data as well as cross-over experiments with isotopically labelled **1a** exclude any dissociation of **1a** into two molecules of dimethoxy-carbene (**5**) under the conditions applied.

Tosylazid (**2**) setzt sich mit elektronenreichen Olefinen in vielfältiger Weise um²⁾. Dabei nimmt man an, daß die Reaktion stets mit einer 1.3-dipolaren Addition zu einem 1-Tosyl- Δ^2 -1.2.3-triazolin beginnt, das sich in verschiedenartiger Weise stabilisiert. So bildeten sich bei der Umsetzung des tetrasubstituierten Olefins **1b** mit **2**³⁾ die Produkte **3** und **4** in der in Schema (1) angegebenen Stöchiometrie, die auch für die entsprechende Reaktion von **1c**⁴⁾ zutreffen dürfte.

Auch Tetramethoxy-äthylen (**1a**) reagierte bei 30–60° mit **2**. Dabei gewann man das nach Schema (1) zu erwartende **3a**⁵⁾, dessen Struktur durch unabhängige Synthese⁶⁾ aus Tetramethoxy-methan und *p*-Toluolsulfonsäure-amid gesichert wurde. Auffal-

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

¹⁾ VII. Mitteil.: R. W. Hoffmann, U. Bressel, J. Gehlhaus und H. Häuser, Chem. Ber. **104**, 873 (1971).

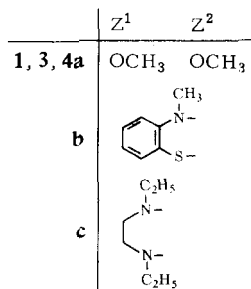
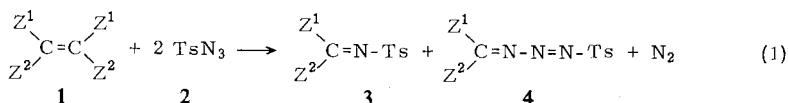
²⁾ Zusammenstellung bei D. S. Breslow, in W. Lwowski, Herausgeber, Nitrenes, S. 291, Interscience, New York 1970.

³⁾ H. Quast und S. Hünig, Chem. Ber. **99**, 2017 (1966).

⁴⁾ H. E. Winberg und D. D. Coffmann, J. Amer. chem. Soc. **87**, 2776 (1965).

⁵⁾ Vgl. Kurzmitteil.: R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron Letters [London] **1964**, 1365.

⁶⁾ Vgl. R. F. Meyer, J. org. Chemistry **28**, 2902 (1963).

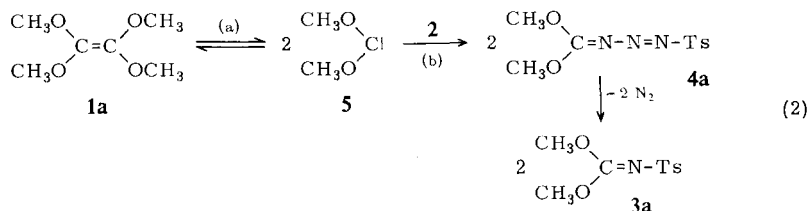


Ts = *p*-Toluolsulfonyl

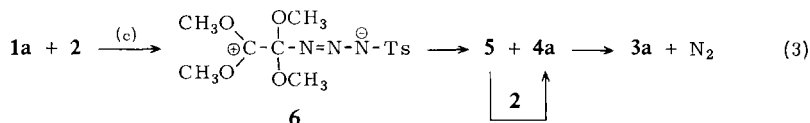
lend war, daß unter bestimmten Reaktionsbedingungen die Ausbeuten an **3a** und Stickstoff die nach Gl. (1) zu erwartenden Mengen z. T. erheblich (bis zu 150% an **3a**, bis zu 188% an Stickstoff) überschritten⁷⁾. Die naheliegende Deutung, daß **4a** bereits bei 50–80° thermisch in **3a** und Stickstoff zerfällt⁸⁾, läßt zugleich eine Reihe ganz anderer Reaktionsmechanismen zu, wie folgende Überlegungen zeigen.

Mögliche Reaktionsmechanismen

1) Eine Dissoziation eines elektronenreichen Olefins in zwei Carbene⁹⁾ wurde wiederholt diskutiert, jedoch bisher nie zweifelsfrei nachgewiesen. Unter der Annahme einer Dissoziation von **1a** in zwei Moleküle Dimethoxy-carben (**5**) wäre nachstehender Reaktionsablauf denkbar, in dem Schritt (a) wie auch Schritt (b) geschwindigkeitsbestimmend sein könnten.



2) Für die Umsetzung elektronenreicher Olefine mit elektrophilen Partnern formuliert *Lemal*¹⁰⁾ ein allgemeines Reaktionsschema, das auch für die Umsetzung von **1a** mit **2** zutreffen könnte.



⁷⁾ Geringfügig überhöhte Stickstoff-Ausbeuten wurden auch bei l. c.³⁾ beobachtet.

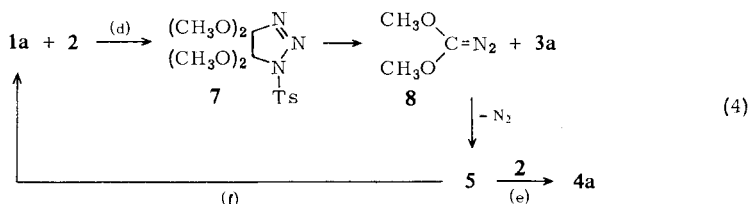
⁸⁾ Der analoge Zerfall von **4b** setzt erst bei 140° ein³⁾.

⁹⁾ H. W. Wanzlick, *Angew. Chem.* **74**, 129 (1962); vgl. auch R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **80**, 823 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* **7**, 754 (1968).

¹⁰⁾ D. M. Lemal, R. A. Lovald und K. I. Kawano, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 2518 (1964).

In diesem Schema ist normalerweise Schritt (c) geschwindigkeitsbestimmend, weswegen der Zerfall von **6** in **4a** und **5** rasch sein muß. **5** addiert sich wiederum an **2** zu **4a**, das dann wie oben Stickstoff unter Bildung von **3a** abspalten sollte.

3) Nach wie vor besteht die eingangs erwähnte Möglichkeit, daß sich **1a** an **2** zu einem Triazolin **7** addiert. Daran sollte sich eine Cycloeliminierung zu **3a** und Dimethoxy-diazomethan (**8**) anschließen.

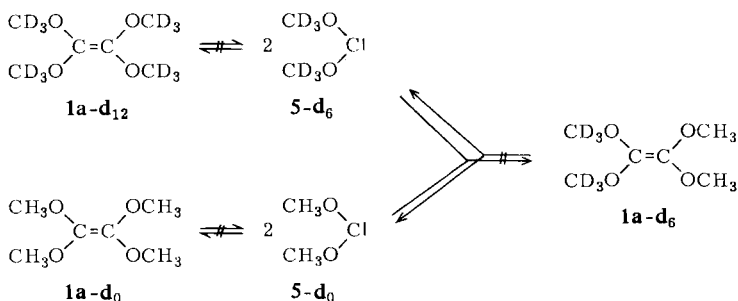


Derartige Spaltungen von 1-Tosyl-triazolinen sind wohlbekannt¹¹⁾; so lieferte die Umsetzung von Keten-diäthylacetal mit **2** entsprechend Diazomethan¹²⁾. Das Dimethoxy-diazomethan könnte unter den Reaktionsbedingungen thermisch Stickstoff verlieren, worauf sich **5** wie bei den vorausgehenden Überlegungen stabilisiert. Im Reaktionsschema (4) sollte wohl Schritt (d) geschwindigkeitsbestimmend sein.

Von diesen Mechanismen läßt sich Mechanismus 1) sowohl anhand von Kreuzungsversuchen als auch durch kinetische Untersuchungen ausschließen:

Kreuzungsversuche

Da Tetramethoxy-äthylen (**1a**) thermisch bis 140° beständig ist¹³⁾, die Umsetzung von **1a** mit **2** aber bereits bei 50° abläuft, müßte eine nach Mechanismus 1) zu fordernde Dissoziation von **1a** bei 50°, zumindest in Abwesenheit von **2**, reversibel sein. Dies sollte sich beim Erhitzen einer Mischung von **1a-d₁₂** und **1a-d₀** am Auftreten des Kreuzungsproduktes **1a-d₆** zu erkennen geben¹⁴⁾.



11) M. Regitz und G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. **734**, 70 (1970); dort weitere Literatur.

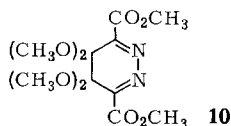
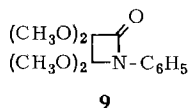
12) U. Bressel, unveröffentlichte Versuche, 1967.

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

14) Die Bildung des Kreuzungsproduktes ist eine notwendige Folge von Mechanismus 1), beweist ihn aber nicht, da ein Austausch der „Dimethoxycarben“-Hälften auch auf andere Weise möglich wäre¹⁵⁾ bzw. unabhängig von der Reaktion mit **2** sein könnte.

15) S. C. W. Rees in B. Capon und C. W. Rees, Organic Reaction Mechanisms **1968**, S. 257, Interscience, London 1969.

Die Synthese von **1a-d₁₂** gelang ausgehend von Methanol-d₄ unter geringfügiger Abwandlung der üblichen¹⁶⁾ Darstellungsweise. Da sich **1a** wegen der hohen Hydrolyse-¹³⁾ und Autoxydationsempfindlichkeit¹⁷⁾ zu einer massenspektrometrischen Bestimmung¹⁸⁾ des Deuterium-Gehalts schlecht eignete, mußte es in ein dazu brauchbares Derivat übergeführt werden. Das Hydrolyseprodukt von **1a**, Dimethoxyessigsäure-methylester, schied aus, da das M⁺-Signal nur bei der Feldionen-Massenspektroskopie eine ausreichende Intensität zeigte. Eine Testserie ergab, daß das von **1a** abgeleitete Azetidinon **9**¹⁾ und das Dihydropyridazin-Derivat **10**¹⁹⁾ im Gegensatz zu den meisten anderen hochmethoxylierten Verbindungen auch im normalen Massenspektrum ausreichend intensive M⁺-Signale aufweisen.



Da eine Mischung von **9-d₁₂** und **9-d₀**, bzw. **10-d₁₂** und **10-d₀**, im Massenspektrometer keinen Methoxyl-Austausch zeigte, wurde eine Mischung von **1a-d₁₂** und **1a-d₀** 3 Stdn. in Benzol auf 65° erhitzt und nach Versetzen mit Phenylisocyanat in das Azetidinon **9** übergeführt. Die massenspektrometrische Analyse ergab, daß lediglich **9-d₁₂** und **9-d₀** gebildet worden waren; somit war eine Dissoziation von **1a** in Dimethoxy-carben unter den angewandten Bedingungen nicht eingetreten. Damit kann die einfachste Erklärung⁵⁾ der Bildung von **3a** nach Mechanismus 1) nicht zutreffend sein.

Kinetische Untersuchungen

Mechanismus 1) unterscheidet sich auch hinsichtlich der Reaktionskinetik charakteristisch von den anderen diskutierten Möglichkeiten: Drückt man die Reaktionsgeschwindigkeit v in Gl. (5) als Funktion der Konzentrationen von **1a** und **2** aus, so verlangen Mechanismus 2) und Mechanismus 3) — unabhängig davon, ob Schritt (d) geschwindigkeitsbestimmend oder reversibel ist — ein Umsatz-Zeit-Gesetz, das jeweils erster Ordnung in **1a** und **2** ist, d. h. $m = 1$ und $n = 1$ in Gl. (5). Dies gilt jedoch

$$v = k [\mathbf{1a}]^m [\mathbf{2}]^n \quad (5)$$

nicht für Mechanismus 1); im Fall, daß Schritt (a) geschwindigkeitsbestimmend ist, sollte Gl. (5) mit $m = 1$ und $n = 0$ erfüllt werden, während bei einer Einstellung des Dissoziationsgleichgewichtes und (b) als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt Gl. (5) mit $m = 0.5$ und $n = 1$ gelten sollte.

Die Reaktion zwischen **1a** und **2** ließ sich in Anisol bei 48° so führen, daß die Halbwertszeiten der Stickstoffentwicklung zwischen 0.5 und 2 Stdn. lagen. Doch komplizierte die mit den Reaktionsbedingungen in bisher unverstandener Weise variierende Stöchiometrie (s. S. 2616) eine einfache kinetische Analyse. Wird nämlich mehr als ein Äquivalent Stickstoff, bezogen auf **1a**, freigesetzt, dann verschwindet auch jeweils

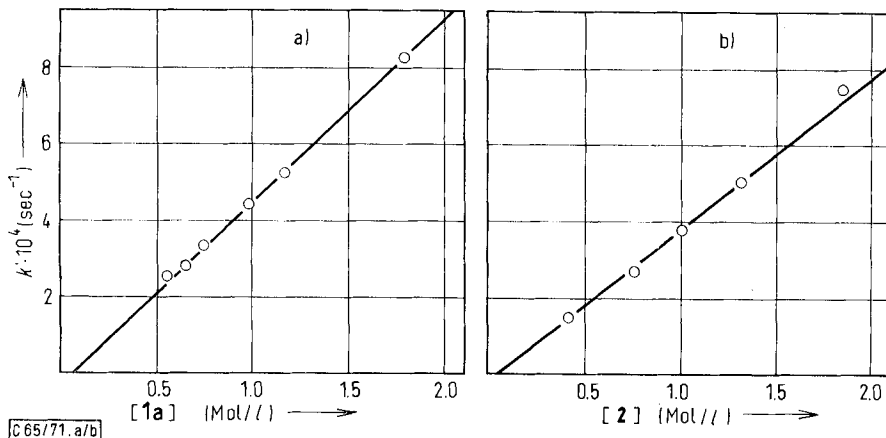
¹⁶⁾ R. W. Hoffmann und H. Häuser, Tetrahedron [London] **21**, 891 (1965).

¹⁷⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. **100**, 3698 (1967).

¹⁸⁾ R. W. Hoffmann und C. Wünsche, Chem. Ber. **100**, 943 (1967).

¹⁹⁾ G. Heinrichs, Dissertation Univ. München 1968.

mehr als ein Molekül **2** als Folge des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes. Diese Situation bereitet keine Schwierigkeiten, wenn man jeweils eine Komponente in großem, aber definiertem Überschuß einsetzt. So folgte die Stickstoff-Entwicklung (174%) aus einer Lösung, die 0.99 *m* an **1a** und 0.12 *m* an **2** war, bis zu 90% Umsatz einem Zeitgesetz erster Ordnung mit $k' = 4.4 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$. Die Überschußkomponente **2** geht also mit erster Ordnung in Gl. (5) ein. Variierte man die Konzentration der Überschußkomponente **1a** um den Faktor 3, so zeigte sich, daß die Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung, k' der Konzentration an **1a** direkt proportional ist (s. Abbild. a). Die Überschußkomponente **1a** geht also ebenfalls mit erster Ordnung in Gl. (5) ein ($m = n = 1$). Aus der Steigung der Geraden in Abbild. a) ergibt sich k zu $4.4 \pm 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol sec}$.



Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung als Funktion der Konzentration der Überschußkomponente; a) Überschuß an **1a**, b) Überschuß an **2**

Zur Kontrolle wurde eine Serie von Messungen vorgenommen, bei denen **2** im Überschuß eingesetzt wurde. Auch hier verlief die Stickstoff-Entwicklung (106–130%) wieder bis 90% Umsatz nach erster Ordnung in der Überschußkomponente, wobei k' der Konzentration an **2** proportional war (s. Abbild. b). Aus Abbild. b) folgt k zu $3.7 \pm 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol sec}$. Damit stimmen die beiden Werte innerhalb der Fehlergrenze überein; eine größere Genauigkeit wurde nicht angestrebt.

Berücksichtigte man, daß bei einer Stickstoff-Ausbeute von z. B. 113% pro reagierendes Molekül **1a** 1.13 Moleküle **2** verbraucht wurden, so ließ sich auch ein Ansatz mit vergleichbaren Konzentrationen von **1a** (0.204 *m*) und **2** (0.408 *m*) in der für Reaktionen zweiter Ordnung üblichen Weise²⁰⁾ auswerten, wobei die Reaktion bis zu 90% Umsatz Gl. (5) mit $m = 1$, $n = 1$ und $k = 4.1 \pm 0.5 \cdot 10^{-4} \text{ l/Mol sec}$ folgte.

Diskussion

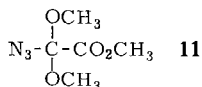
Die kinetische Untersuchung zeigte, daß die Umsetzung zwischen **1a** und **2** erster Ordnung bezüglich jeder der Komponenten verläuft. Dies schließt, wie das vorher

²⁰⁾ A. A. Frost and R. G. Pearson, *Kinetics and Mechanism*, 2. Aufl. S. 16, J. Wiley & Sons, New York 1962.

beschriebene Kreuzungsexperiment, einen Reaktionsablauf nach Mechanismus 1) aus. Die bisher gewonnenen Daten sind dagegen in gleicher Weise mit den Mechanismen 2) und 3) vereinbar.

Da im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt von Mechanismus 2) ein Zwitter-Ion gebildet wird, während bei Mechanismus 3) keine nennenswerte Ladungstrennung auftritt, sollte eine Entscheidung anhand des Lösungsmittelleffektes auf die Reaktionsgeschwindigkeit möglich sein²¹⁾. Solange derartige Ergebnisse nicht vorliegen, nehmen wir an, daß sich **2**, analog seinen anderen Umsetzungen^{2,3)} nach Mechanismus 3) an **1a** addiert. Jedoch sei der Vorbehalt ausgesprochen, daß Mechanismus 2) bislang nicht ausgeschlossen wurde.

Aus der Produktanalyse²²⁾ ließen sich keine Hinweise für oder gegen das Vorliegen von **4a** gewinnen. Die Menge des gebildeten Stickstoffs entspricht der Menge des entstandenen **3a**. Bei einem Überschuß an **2** ist alles **1a** am Ende der Reaktion verbraucht (Titration mit Jod²³⁾), während das nicht umgesetzte **2** noch vorhanden ist (IR-Spektrum; Stickstoff-Entwicklung beim Versetzen mit Triphenylphosphin²⁾). Als Nebenprodukte ließen sich in geringer Menge Dimethoxy-essigsäure-methylester und Trimethoxy-essigsäure-methylester isolieren, die aus **1a** durch Hydrolyse¹³⁾ bzw. Autoxydation¹⁷⁾ hervorgehen. Schließlich erhielt man noch Spuren Azido-dimethoxy-essigsäure-methylester (**11**), dessen Struktur aus der Analyse und den spektralen Daten



folgt. Möglicherweise entsteht **11** aus **6** durch eine der *Bamford-Stevens*-Reaktion entsprechende Eliminierung von *p*-Toluolsulfonat, das dann die Methylgruppe übernimmt.

Unverstanden bleibt, warum die Stickstoff-Ausbeuten bei einem Überschuß an **1a** um 160–190% (bezogen auf Gl. (1)) liegen, während unter sonst gleichen Bedingungen bei einem Überschuß an **2** die Werte bei 106–130% liegen. Die Ursache ist wahrscheinlich in den je nach Bedingungen verschiedenartigen Folgereaktionen des freigesetzten Dimethoxy-carbens (**5**) zu suchen. Aufgrund der Untersuchungen von *Quast* und *Hünig*³⁾ ergibt sich dabei unmittelbar die Frage, ob Tosylazid (**2**) überhaupt genügend elektrophil ist, um **5** unter Bildung von **4a** abzufangen (Weg (e), Schema (4)). Andernfalls könnte **5** zu **1a** dimerisieren (Weg (f)), wobei aus dem Kreislauf **1a** → **7** → **8** → **5** → **1a** nur beim Zerfall von **7** Substanz als **3a** entnommen wird. Das hätte zur Folge, daß **4a** überhaupt nicht entsteht. Ein derartiger Reaktionsablauf müßte sich daran erkennen lassen, daß bei Verwendung einer Mischung von **1a-d**₁₂ und **1a-d**₀ durch Kombination von **5-d**₆ mit **5-d**₀ auch etwas **1a-d**₆ zwischenzeitlich entstehen sollte.

Deswegen wurde eine 1 : 1-Mischung von **1a-d**₁₂ und **1a-d**₀ mit einem geringen Unterschluß an **2** umgesetzt und das zurückbleibende **1a** auf seine Isotopenverteilung untersucht. Eine Abtrennung des restlichen **1a** durch Addition an Phenylisocyanat

²¹⁾ Vgl. R. Gompper, Angew. Chem. **81**, 348 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. **8**, 312 (1969).

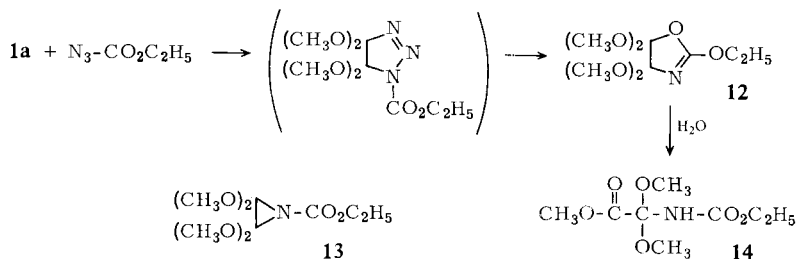
²²⁾ Einzelheiten s. U. Bressel, Diplomarbeit Univ. Heidelberg 1966.

²³⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. **100**, 3689 (1967).

zu **9** erwies sich in Gegenwart der anderen Reaktionsprodukte als schwierig. Jedoch ließ sich nach Versetzen der Reaktionsmischung mit 3,6-Bis-methoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrazin das Addukt **10** durch präparative Dünnschichtchromatographie gewinnen. Die massenspektrometrische Analyse zeigte, daß nur **10-d₁₂** vorlag. **10-d₆** konnte deswegen nur zu weniger als 2% gebildet worden sein. Dieses Ergebnis schließt Weg (f) in Schema (4) aus. Der Schlüssel zum weitergehenden Verständnis der Reaktion zwischen **1a** und **2** liegt damit also in der Frage, in welcher Weise sich Dimethoxy-carben (**5**) im System **1a/2** stabilisiert, was Gegenstand weiterer Untersuchungen ist.

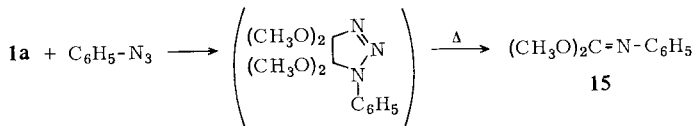
Orientierende Versuche mit anderen Aziden

1a reagierte auch mit *Azido-ameisensäure-äthylester* bei 70–80° unter Stickstoff-Abspaltung. Dabei resultierte zu 70–80% ein noch leicht verunreinigtes Produkt. Es zeigte im NMR-Spektrum zwei gleich intensive Methoxyl-Signale. Da die Inversion am Stickstoff bei Aziridin-1-carbonestern bei Raumtemperatur rasch ist²⁴⁾,



besitzt das Produkt vermutlich Struktur **12**, deren Methoxyl-Gruppen nicht äquivalent sind. Auf **12** weist auch die intensive IR-Bande bei 1670/cm^{25–27)}. Beim Versuch, **12** durch Chromatographie an Kieselgel zu reinigen, erhielt man zu 80% das Hydrolyseprodukt **14**. Da **1a** bei der Umsetzung mit dem Azido-ameisensäure-äthylester bereits bei relativ niedriger Temperatur reagiert, ist zu vermuten, daß **12** nicht über das Äthoxycarbonylnitren²⁹⁾, sondern über ein Triazolin²⁶⁾ entsteht.

Die Umsetzung von **1a** mit *Phenylazid* dürfte wohl ebenso mit einer 1,3-dipolaren Addition beginnen, da Phenylazid mit Ketenacetalen²⁶⁾ oder Enoläthern³⁰⁾ isolierbare 1-Phenyl-triazoline ergibt. Phenylazid und **1a** reagierten erst oberhalb von 60°



²⁴⁾ F. A. L. Anet und J. M. Osyany, J. Amer. chem. Soc. **89**, 352 (1967).

²⁵⁾ W. Lwowski und T. Maricich, J. Amer. chem. Soc. **87**, 3630 (1965).

²⁶⁾ R. Scarpati, M. L. Graziano und R. A. Nicolaus, Gazz. chim. ital. **99**, 1339 (1969); **100**, 665 (1970).

²⁷⁾ Eine schwache Absorption bei 1720/cm könnte vom Aziridin-carbonsäureester **13** als Verunreinigung herrühren²⁶⁾. Vor allem wäre das schwache NMR-Signal einer OCH₂-Gruppe bei τ 6.3 für die Anwesenheit eines N-Äthoxycarbonyl-aziridins typisch²⁸⁾.

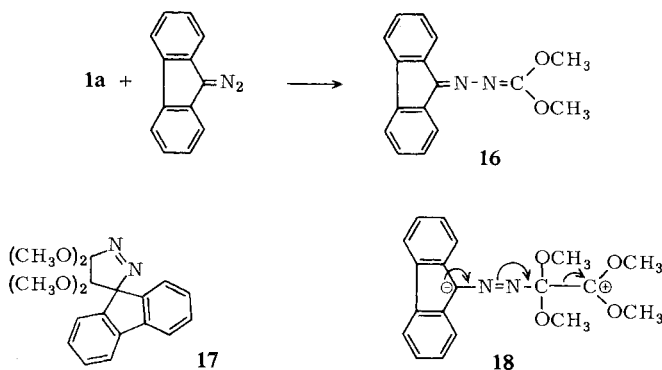
²⁸⁾ W. Lwowski und T. W. Mattingly, Tetrahedron Letters [London] **1962**, 277.

²⁹⁾ W. Lwowski, Nitrenes, Interscience, New York 1970.

³⁰⁾ R. Huisgen, L. Möbius und G. Szeimies, Chem. Ber. **98**, 1138 (1965).

miteinander, dann aber unter Stickstoffabspaltung. Im NMR-Spektrum des komplexen Reaktionsgemischs ließ sich die Anwesenheit von 40–60% des *N*-Phenyl-kohlensäure-dimethylester-imids (**15**) erkennen, das durch Destillation angereichert wurde. Die Entstehung von **15** durch thermische Spaltung eines entsprechenden Triazolins wurde bereits beschrieben²⁰.

Die Umsetzung von **1a** mit Diazofluoren ähnelt formal den hier besprochenen Reaktionen, da sie in 42% Ausbeute zum gemischten Azin **16** führte. Mechanistisch dürfte aber die Bildung von **16** anders verlaufen, da eine 1.3-dipolare Addition der Diazoverbindung an **1a** zu **17** führen müßte. Es ist sehr unwahrscheinlich, daß dieses



als Δ^1 -Pyrazolin das Carben **5** anstelle von Stickstoff abspalten sollte. Deswegen darf man annehmen, daß die Reaktion von **1a**, wie die anderer elektronenreicher Olefine³¹⁾, mit Diazofluoren einem Gl. (3) entsprechenden Schema folgt, wobei die C—C-Bindung nach Passieren der Zwischenstufe **18** gespalten wird.

Es sei angemerkt, daß **16** zwei Methoxyl-Signale im NMR-Spektrum aufweist. Im Gegensatz zu den anderen hier dargestellten Derivaten des Kohlensäure-dimethylester-imids, verläuft also die Inversion am Stickstoff³²⁾ bei **16** relativ langsam.

Herrn Prof. Dr. H. D. Beckey, Universität Bonn, danken wir für die Aufnahme der Feldionisationsmassenspektren. Bei der Aufnahme der anderen Massenspektren unterstützte uns Herr Dr. G. Schaden. Im ganzen wurde diese Untersuchung von der Deutschen Forschungsgemeinschaft wesentlich gefördert und durch Chemikalienspenden von der Deutschen Shell-Chemie GmbH unterstützt. Diesen Institutionen möchten wir auch hier herzlich danken.

Beschreibung der Versuche³³⁾

1. *N*-*p*-Toluolsulfonyl-kohlensäure-dimethylester-imid (**3a**)

a) Aus Tetramethoxy-äthylen (**1a**): Nach dem Versetzen einer Lösung von 5.0 g (25 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure-azid (**2**) in 10 ccm wasserfreiem Benzol mit 1.8 g (12 mmol) **1a** setzte unter Gelbfärbung rege Gasentwicklung ein. Anderntags erwärmte man 2 Std. unter Rück-

³¹⁾ J. Hocker und M. Regitz, Chem. Ber. **103**, 1486 (1970); dort weitere Literatur.

³²⁾ F. Vögtle, A. Mannschreck und H. A. Staab, Liebigs Ann. Chem. **708**, 51 (1967); H. Kessler, P. F. Bley und D. Leibfritz, Tetrahedron [London] **27**, 1687 (1971).

³³⁾ Alle Umsetzungen mit **1a** wurden unter trockenem Reinstickstoff vorgenommen. Die Schmelzpunktangaben sind korrigiert.

fluß und zog das Lösungsmittel i. Vak. ab. Der Rückstand ergab, aus Methanol umkristallisiert, 4,5 g (75%) **3a** vom Schmp. 154–155°.

$C_{10}H_{13}NO_4S$ (243.3) Ber. C 49.37 H 5.39 N 5.76 Gef. C 49.64 H 5.59 N 5.81

NMR (Aceton): δ 6.14, m (AA'BB') 2.5 ($J \approx 8$ Hz), wie 3 : 2.

IR (KBr): 1590, 1360, 1160/cm.

b) Aus Tetramethoxy-methan: 1.35 g (7.9 mMol) *p*-Toluolsulfonsäure-amid und 1.36 g (10 mMol) Tetramethoxy-methan³⁴⁾ wurden 2 Stdn. auf 110° erhitzt. Nach Abkühlen wurde aus Methanol umkristallisiert: 1.72 g (90%) **3a** vom Schmp. 154–156°, das mit obigem Material im Misch-Schmp. keine Depression zeigte.

2. Tetramethoxy-äthylen- d_{12}

a) 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien- d_6 : Zur Suspension von 5.50 g (0.23 Mol) Natriumhydrid in 100 ccm wasserfreiem Äther tropfte man unter Rühren eine Lösung von 10 ccm (0.22 Mol) Perdeutero-methanol in 70 ccm Äther. Die Suspension wurde bis zur Beendigung der Gasentwicklung gerührt und dann zu vorgelegten 30.0 g (0.11 Mol) Hexachlor-cyclopentadien getropft. Nach Nachlassen der exothermen Reaktion wurde noch 24 Stdn. unter Rückfluß gerührt. Ausgefallenes Kochsalz wurde abfiltriert, das Filtrat zweimal mit je 50 ccm Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Destillation erbrachte 24 g (ca. 80%) rohes 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dimethoxy-cyclopentadien- d_6 vom Sdp._{0.5} 62–73°, das laut Dünnschichtchromatogramm noch leicht verunreinigt war.

b) 1.2.3.4-Tetrachlor-7.7-[dimethoxy- d_6]-5-phenyl-bicyclo[2.2.1]heptadien-(2.5) wurde aus obigem Ketal durch Umsetzen mit Phenylacetylen nach Lit.¹⁶⁾ in 31% Ausb. erhalten. Dabei wurden Impfkristalle durch Chromatographie eines Teils des Rohprodukts an Kieselgel gewonnen.

c) Tetramethoxy-äthylen- d_{12} : In einer kleinen Destillationsapparatur wurden 4.0 g (11 mMol) obigen Bicyclo[2.2.1]heptadiens in 2 ccm trockenem, entgastem Paraffinöl bei 140 bis 160°/3 Torr pyrolysiert. Dabei kondensierten in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Vorlage 0.53 g (60%) **1a-d₁₂**.

3. Kreuzungsversuch: Eine Mischung von 124 mg (0.78 mMol) **1a-d₁₂** und 125 mg (0.85 mMol) **1a-d₀** in 2 ccm wasserfreiem Benzol wurde 2 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach Zugabe von 195 mg (1.63 mMol) Phenylisocyanat hielt man weitere 12 Stdn. bei dieser Temperatur. Man versetzte mit je 5 ccm Wasser und Methanol und extrahierte die Mischung anderntags zweimal mit je 10 ccm Petroläther (40–60°). Aus der über Magnesiumsulfat getrockneten organ. Phase gewann man das Addukt **9**¹⁾ durch Abziehen des Lösungsmittels. Es enthielt laut Massenspektrum kein **9-d₆**.

Aus einer Mischung von **9-d₁₂** und **9-d₀** entstand unter denselben Reaktionsbedingungen ebenfalls kein **9-d₆**.

4. Kinetische Untersuchungen

a) Materialien: **1a** wurde zweifach destilliert eingesetzt, wie es bei der Darstellung¹⁶⁾ anfällt. **2** wurde nach Lit.³⁵⁾ gewonnen, durch Eiszonenschmelzen³⁶⁾ gereinigt und über Molekularsieb A 4 getrocknet.

³⁴⁾ D. Martin, H. J. Herrmann, S. Rackow und K. Nadolski, Angew. Chem. **77**, 96 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. **4**, 73 (1965). Wir danken Herrn Dr. D. Martin für die Überlassung einer Probe.

³⁵⁾ W. E. v. Doering und C. H. DePuy, J. Amer. chem. Soc. **75**, 5955 (1953).

³⁶⁾ H. Schildknecht, Zonenschmelzen, S. 75, Verlag Chemie GmbH, Weinheim 1964. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. J. Breiter für die Durchführung der Reinigungsoperation.

b) *Apparatur*²²⁾: Die Umsetzungen wurden in einem 50-ccm-Rundkolben vorgenommen, dessen Inhalt in einem thermostatisierten Bad von 48° magnetisch gerührt wurde. Das Reaktionsgefäß war über ein Kapillarrohr mit einer auf 48° thermostatisierten Gasbürette (100 ccm Inhalt) verbunden. Als Lösungsmittel und als Sperrflüssigkeit in der Bürette diente Anisol (Dampfdruck bei 48° ca. 15 Torr), das nach Destillation von Natrium und dann von Calciumhydrid bei 48° mit trockenem Stickstoff gesättigt worden war.

c) *Durchführung der Messung*: Die Überschußkomponente wurde in der Hauptmenge des Anisols vorgelegt und auf 48° erwärmt. Die Unterschlußkomponente wurde, gelöst in ca. 2–3 ccm Anisol, eingespritzt. Nach Temperatenausgleich (ca. 20–30 Sek.) wurde die Stickstoff-Entwicklung über drei Halbwertszeiten verfolgt und der Endstand nach ca. 10 Halbwertszeiten abgelesen.

d) *Ergebnisse*:

Ansatz Nr.	Einwaage (mMol)		Konz. (Mol/l)		% Ausb. ^{a)}		10 ⁴ · k' sec ⁻¹
	1a	2	1a	2	N ₂	3a	
25	0.71	9.23	0.036	0.42	130	108	1.5
16	1.10	15.0	0.056	0.76	110		2.7
24	0.71	20.0	0.036	1.01	126		3.8
13	1.28	26.3	0.065	1.33	108		5.1
14	1.19	36.7	0.060	1.86	112		7.0
27	10.8	2.35	0.55	0.12	158		2.5
21	13.2	2.35	0.66	0.12	162		2.8
22	14.9	2.35	0.75	0.12	160		3.3
18	19.7	2.35	0.99	0.12	174		4.4
17	23.4	2.35	1.18	0.12	168		5.1
26	23.3	2.35	1.18	0.12	168	132	5.3
19	35.6	2.35	1.80	0.12	188		8.2

a) Bezogen auf Gl. (1).

e) *Azido-dimethoxy-essigsäure-methylester*: Aus den vereinigten Reaktionsansätzen wurde das gebildete **3a** durch Versetzen mit überschüss. Petroläther (40–60°) ausgefällt. Die Restlösung wurde der fraktionierenden Destillation unterworfen. Bei 40–50°/1 Torr erhielt man geringe Mengen Flüssigkeit, die gaschromatographisch (6-m-Säule mit Carbowax 20 M, 175°, 200 ccm He/Min.) in *Trimethoxy-essigsäure-methylester*, *Dimethoxy-essigsäure-methylester* — beide anhand der IR-Spektren identifiziert — und *Azido-dimethoxy-essigsäure-methylester* aufgetrennt wurden.

C₅H₉N₃O₄ (175.2) Ber. C 34.29 H 5.18 N 24.00 3 OCH₃ 53.16

Gef. C 35.15 H 5.15 N 24.14 OCH₃ 52.79

Mol-Gew. 179 (osmometr. in Aceton)

IR (Film): 2100, 1750/cm.

NMR (CCl₄): δ 6.19 und 6.66 wie 1 : 2.

5. *Umsetzung von 1a-d₁₂ + 1a-d₀ mit 2*: Eine Lösung von 82 mg (0.51 mMol) **1a-d₁₂** und 77 mg (0.52 mMol) **1a-d₀** in 1 ccm wasserfreiem Benzol wurde mit 210 mg (1.06 mMol) **2** versetzt und 2 Stdn. auf 65° erwärmt, wobei sich 24 ccm Stickstoff entwickelten. Das Benzol und das überschüssige **1a** wurden aus einem Bad von 65° i. Vak. in eine mit flüss. Stickstoff gekühlte Vorlage destilliert. Das Destillat wurde mit einer Lösung von 110 mg (0.55 mMol)

3,6-Bis-methoxycarbonyl-1,2,4,5-tetrazin³⁷⁾ in 4 ccm wasserfreiem Benzol versetzt und 8 Stdn. auf 65° erwärmt. Nach weiteren 3 Tagen bei Raumtemp. wurde durch Chromatographie an einer 1,5-mm-Schicht Kieselgel G mit Äther aufgetrennt. Die **10** enthaltende Zone wurde mit Chloroform extrahiert, wobei 4 mg **10** resultierten. Im Massenspektrum zeigten sich nur die Signale von **10**-d₁₂ bei *m/e* 330 und 312, bzw. **10**-d₀ bei *m/e* 318 und 303. Die für **10**-d₆ zu erwartenden Signale bei *m/e* 324, 309 und 306 fehlten.

Zuvor war geprüft worden, daß **10**-d₁₂ und **10**-d₀ unter den angewandten Reaktionsbedingungen keinen Methoxyl-Austausch zeigen.

6. *Umsetzung von 1a mit Azido-ameisensäure-äthylester*: Beim Erhitzen von 1,50 g (10,1 mMol) **1a** mit 2,20 g (19 mMol) Azido-ameisensäure-äthylester in Benzol auf 70° entwickelte sich stetig Stickstoff. Nach 18 Stdn. wurde das Benzol abdestilliert und der Rückstand i. Vak. fraktioniert. Bei 78–82°/0,8 Torr gewann man 1,83 g (77%) 2-Äthoxy-4,4,5,5-tetramethoxy-Δ²-oxazolin (**12**), das häufig, aber nicht immer, mit Azepin-carbonsäure-(1)-äthylester verunreinigt ist. Eine Azepin-freie Probe zeigte im NMR (CCl₄): q τ 5,71 (*J* = 7 Hz), s 6,58, s 6,72 und t 8,63 (*J* = 7 Hz) wie 2 : 6 : 6 : 3. Daneben erkennt man schwach q 6,30 (*J* = 7 Hz), s 6,63 und t 8,82 (*J* = 7 Hz), die möglicherweise von **13** herrühren.

Eine völlig reine Probe von **12** gewann man durch dreitäg. Erhitzen von 1,35 g (9,1 mMol) **1a** und 1,13 g (9,8 mMol) Azido-ameisensäure-äthylester in siedendem 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluor-äthan in 6% Ausbeute.

C₉H₁₇NO₆ (235,2) Ber. C 45,95 H 7,28 N 5,95 Gef. C 45,88 H 7,38 N 6,20

Hydrolyse: 1,84 g rohes **12**, mit CCl₄/Äther-Gemischen an 150 g Kieselgel chromatographiert, ergaben 1,40 g *N*-Äthoxycarbonyl-2,2-dimethoxy-glycin-methylester (**14**) als farblose Flüssigkeit.

C₈H₁₅NO₆ (221,2) Ber. C 43,44 H 6,83 N 6,33 Gef. C 43,74 H 7,50 N 6,18

IR (Film): 3340, 2850, 1760, 1740/cm.

NMR (CCl₄): τ 4,52 (flaches Signal, NH), q 5,91 (*J* = 7 Hz), s 6,24, s 6,76 und t 8,76 (*J* = 7 Hz) wie 1 : 2 : 3 : 6 : 3.

7. *Umsetzung von 1a mit Phenylazid*: 2,0 g (13,5 mMol) **1a** und 4,8 g (40 mMol) Phenylazid wurden 48 Stdn. auf 90–100° erhitzt. Durch fraktionierende Destillation gewann man 2,9 g Phenylazid und 1,7 g einer Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 112–116°, die nach dem Vergleich des NMR-Spektrums in CCl₄ mit dem einer authent. Probe **15** wesentliche Anteile **15** (s τ 6,20) enthält.

Zur Sicherung der Struktur wurden 285 mg des rohen **15** mit 400 mg Anilin versetzt und eine Woche unter Luftzutritt belassen. Dabei schieden sich 50 mg *N,N'*-Diphenyl-harnstoff vom Schmp. und Misch-Schmp. 238° ab.

8. *Umsetzung von 1a mit Diazofluoren*: Eine Lösung von 4,3 g (29 mMol) **1a** und von 2,0 g (10 mMol) Diazofluoren in 20 ccm wasserfreiem Benzol wurde 2 Wochen auf 60° erhitzt. Der nach Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüss. **1a** i. Vak. resultierende Rückstand wurde zweimal aus Methanol umkristallisiert. Das anfallende rohe **16** vom Schmp. 104–107° wurde durch Chromatographie an 140 g Kieselgel mit CCl₄/Äther-Gemischen gereinigt: 1,14 g (42%) rein gelbes 9-Dimethoxymethylenhydrazono-fluoren (**16**) vom Schmp. 109°.

C₁₆H₁₄N₂O₂ (266,3) Ber. C 72,17 H 5,29 N 10,52 Gef. C 72,37 H 5,37 N 10,52

IR (KBr): 1620, 1560/cm.

NMR (CCl₄): m τ 2,0, s 5,82 und s 5,96 wie 8 : 3 : 3.

³⁷⁾ J. Sauer, A. Mielert, D. Lang und D. Peter, Chem. Ber. **98**, 1435 (1965).