

## 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

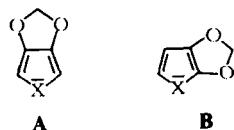
Eingegangen am 23. August 1974

Es wird über Methylenierungsversuche an 3,4-Dihydroxy-Verbindungen der Thiophen-, Furan-, 1-Phenyl- und 1-(Äthoxycarbonylmethyl)-2,5-pyrroldicarbonsäure-diäthylester berichtet. Die Methylenierungen 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**.

## Methylenedioxyhetarenes, I

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

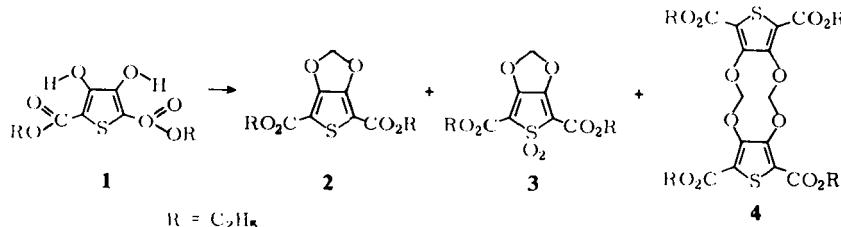
Methylenation experiments with 3,4-dihydroxy compounds of diethyl thiophene-, furan-, 1-phenyl-, and 1-(ethoxycarbonylmethyl)-2,5-pyrroldicarboxylate are reported. Methylenations lead only with diethyl 3,4-dihydroxy-2,5-thiophenedicarboxylate (**1**) to the 3,4-methylenedioxythiophene derivatives **2** 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

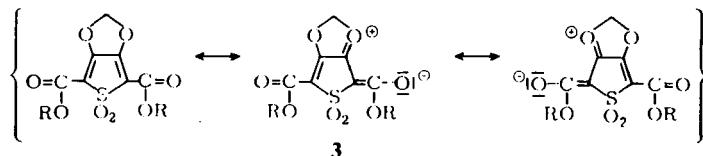
Auf der Suche nach Methylenedioxybenzol-Analoga bemühten wir uns zunächst um die Darstellung von 3,4-Methylenedioxythiophen-Abkömmlingen. Hierzu erschienen uns Verbindungen mit hoher Tendenz zur Enolisierung besonders geeignet. Diese

Voraussetzung erfüllt 3,4-Dioxo-tetrahydrothiophendicarbonsäure-diäthylester<sup>1)</sup>. Seine Enol-Formen werden durch Wasserstoff-Brückenbindungen mit den Carbonyl-sauerstoffen der Esterfunktionen stabilisiert.



Während die Methylenierung 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 Methylenierungen 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 Acetylendicarbonsäure-ester noch mit Brom in siedendem Chloroform. Diese Stabilisierung dürfte durch Mesomerie bedingt sein:



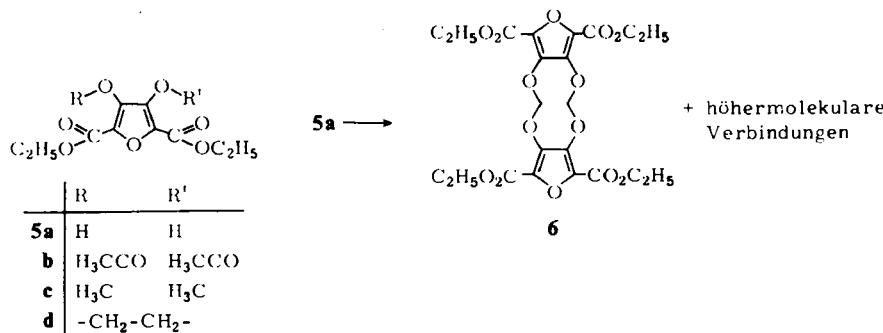
Aus dem Methylenierungsgemisch von **1** isoliert man weiterhin geringe Mengen des Bis-formals **4**, dessen Mol.-Masse osmometrisch ermittelt wurde.

### Versuche zur Darstellung von 3,4-Methylendioxyfuran-Derivaten

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

<sup>1)</sup> 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. Sarasabudhe, M. V. Nerurkar, L. B. Kotnis, B. D. Tilak und M. D. Bhausar, *Nature (London)* **184**, 202 (1959); M. R. Thaocer und G. Bagavant, *J. Indian Chem. Soc.* **45**, 885 (1968) [C. A. **70**, 37110 g (1969)].

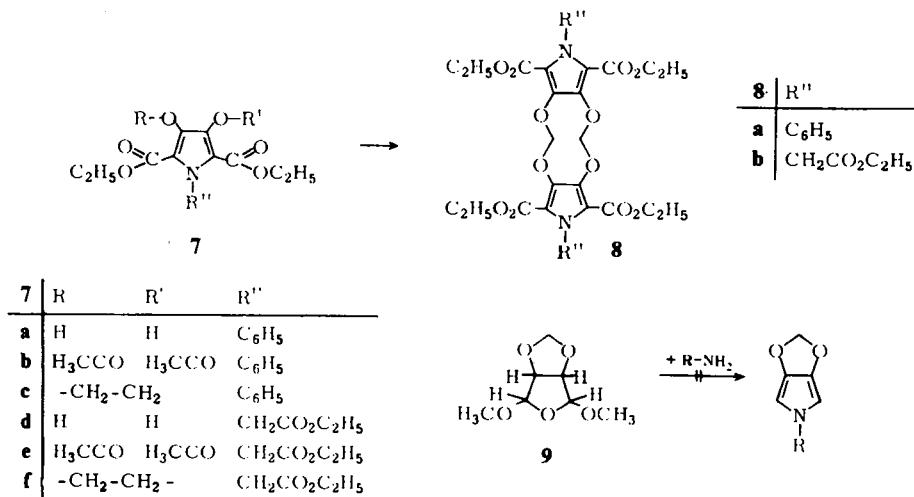
erwies, führte seine Behandlung mit Bromchlormethan/Kaliumcarbonat in DMF ausschließlich zu einem Gemisch höhermolekularer Verbindungen, aus dem nur das Bis-formal 6 in analysenreiner Form erhalten werden konnte:



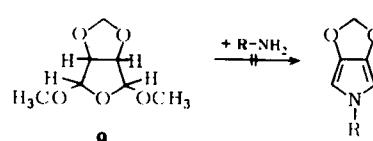
Die in der Siedehitze in Äthanol/DMF unlöslichen Substanzen wiesen Zers.-Punkte oberhalb 250°C auf. Sie konnten chromatographisch nicht getrennt werden.

### Versuche zur Darstellung von 3,4-Methylendioxypyrrrol-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.



	R	R'	R''
<b>a</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>b</b>	H <sub>3</sub> CCO	H <sub>3</sub> CCO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>c</b>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	H	H	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>e</b>	H <sub>3</sub> CCO	H <sub>3</sub> CCO	CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>
<b>f</b>	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -		CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>



Schließlich versuchten wir 3,4-Methylendioxypyrrrol-Derivate durch Behandlung von 2,5-Dimethoxy-3,4-methylendioxytetrahydrofuran (9) mit Aminen darzustellen. Der Methylenäther 9 überstand unverändert mehrstündigiges 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 zitierte Resonanzenergie dieser Heterocyclen hier wohl kaum anführen. In diesen Ringsystemen kommt den Atomabständen der Heteroatome eine besondere Bedeutung zu.

		Å	
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. dünnschichtchromatographisch 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.<sup>2)</sup> 134°C; keine Ausbeuteangabe). — IR (KBr): 3300 (OH), 1682  $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{K}_2\text{CO}_3$  24 h auf 100°C (Badtemp.). Man saugt noch heiß von den anorganischen Salzen und **4** ab, kühlst 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. 185–195°C/1.8 Torr. — IR (KBr): 1705 und 1685 (CO), 1025, 997 und 943  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{OCH}_2\text{O}$ ). —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_3\text{CSOCD}_3$ ):  $\delta$  = 6.63 ppm (s,  $\text{CH}_2$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{S}$  (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.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung zu und röhrt 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

<sup>2)</sup> 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  $\text{cm}^{-1}$  (SO<sub>2</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>S (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  $\text{cm}^{-1}$  (CO). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.07 ppm (s, CH<sub>2</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>12</sub>S<sub>2</sub> (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 röhrt 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.<sup>3</sup>) 189°C). — IR (KBr): 3365 (OH), 1685 und 1657  $\text{cm}^{-1}$  (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.<sup>4</sup>): Öl, Sdp. 235°C). — IR (KBr): 1792 und 1715  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>O<sub>9</sub> (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 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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 MgSO<sub>4</sub>. 37.4 g (69%) Öl, Sdp. 125°C/0.25 Torr, das zu farblosen Kristallen, Schmp. 50°C, erstarrt (Lit.<sup>4</sup>) Schmp. 48°C). — IR (KBr): 1715 und 1705  $\text{cm}^{-1}$  (CO).

**3,4-Äthylendioxy-2,5-furandicarbonsäure-diäthylester (5d):** Unter Feuchtigkeitsausschluß röhrt man ein Gemisch von 24.4 g 5a, 60 ml DMF, 15.2 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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.<sup>5</sup>) 37%) farblose Kristalle, Schmp. 174—175°C (Lit.<sup>5</sup>) 174—175°C). — IR (KBr): 1722 und 1700 (CO), 1041, 1021 und 942  $\text{cm}^{-1}$  (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

**Difuro[3.4-b:3'4'-g]tetroxecin-1,3,7,9-tetracarbonsäure-tetraäthylester (6):** Man röhrt ein Gemisch von 24.4 g 5a, 200 ml DMF, 15.2 g K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 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  $\text{cm}^{-1}$  (OCH<sub>2</sub>O). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 5.97 ppm (s, CH<sub>2</sub>).

C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>14</sub> (512.4) Ber. C 51.56 H 4.72

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

<sup>3</sup>) B. Johnson und C. O. Johns, Amer. Chem. J. **36**, 290 (1906).

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

<sup>5</sup>) Siehe Guha und Iyer in I. c.<sup>1</sup>.

**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 wäsr. Phase mit kalter verd. Salzsäure, saugt ab und kristallisiert aus Äthanol um. 211.1 g (69%) farblose Kristalle, Schmp. 137°C (Lit.<sup>6)</sup> 137–138°C). — IR (KBr): 3335 (OH), 1680 und 1655 cm<sup>-1</sup> (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<sup>-1</sup> (CO).

$C_{20}H_{21}NO_8$  (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  $K_2CO_3$  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 aufgekocht und heiß filtriert. 26.7 g (77%) farblose Kristalle, Schmp. 148–149°C. — IR (KBr): 1685 (CO), 1048, 1018 und 950 cm<sup>-1</sup> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

$C_{18}H_{19}NO_6$  (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 Nitrilotriessigsäure-triäthylester und 16.5 g Oxalsäure-diäthylester röhrt 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<sup>-1</sup> (CO).

$C_{14}H_{19}NO_8$  (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 MgSO<sub>4</sub> kristallisiert man den ölichen Rückstand mehrmals aus Äthanol um. 3.0 g (72%) farblose Substanz, Schmp. 65°C. — IR (KBr): 1775 (OCO), 1752 und 1715 cm<sup>-1</sup> (CO).

$C_{18}H_{23}NO_{10}$  (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  $K_2CO_3$  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<sup>-1</sup> (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

$C_{16}H_{21}NO_8$  (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)

<sup>6)</sup> 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  $K_2CO_3$  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  $cm^{-1}$  ( $OCH_2O$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.88 ppm (s,  $CH_2$ ).

$C_{34}H_{34}N_2O_{12}$  (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  $K_2CO_3$  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  $cm^{-1}$  ( $OCH_2O$ ). —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.71 (s,  $CH_2$ ).

$C_{30}H_{38}N_2O_{16}$  (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-methylendioxytetrahydrofuran (9):** 328.3 g *cis*-3,4-Dihydroxy-2,5-dimethoxytetrahydrofuran<sup>7)</sup> werden mit 284.5 g Bromchlormethan, 304 g  $K_2CO_3$  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-pentanon; 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 ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 5.11 ppm (s,  $CH_2$ ).

$C_7H_{12}O_5$  (176.2) Ber. C 47.73 H 6.87

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

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