

CHEMISCHE BERICHTE

In Fortsetzung der

BERICHTE DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

herausgegeben von der

GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

102. Jahrg. Nr. 4

S. 1087—1448

Wolfgang Kirmse und Max Buschhoff

Reaktionen des Methylens mit Acetalen und Orthoestern

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 17. September 1968)

Methylen, durch Photolyse von Diazomethan erzeugt, wurde mit Dimethoxymethan (**1**), 1.1-Dimethoxy-äthan (**4**), Trimethoxymethan (**10**), 1.3-Dioxolan (**14**), 2-Methyl-1.3-dioxolan (**20**) und 2-Methoxy-1.3-dioxolan (**28**) in der Gasphase und in Lösung umgesetzt. Die Einschlebungreaktionen des Methylens mit C—H-Bindungen sind struktur- und phasenabhängig. Die von mehreren *O*-Alkylgruppen beeinflusste C—H-Bindung („Aldehyd-Wasserstoff“) reagiert nur in **4** und **20** rascher, in **1** und **28** dagegen deutlich langsamer als andere C—H-Bindungen des gleichen Moleküls. Bei allen untersuchten Acetalen und Orthoestern, ausgenommen **1**, wurde Einschlebung des Methylens in C—O-Bindungen festgestellt. **4** und **20** (in geringem Maß auch **14**) zeigen außerdem Eliminierungsreaktionen unter Bildung von Vinyläthern (**9**, **19**, **26**).

Bei β,β -Dialkoxyalkyl-carbenen beobachteten wir eine Alkoxy-Wanderung zum Carben-Kohlenstoff, die als intramolekulare C—O-Einschiebung des Carbens aufgefaßt werden kann¹⁾. Wir haben daher geprüft, ob auch bei den intermolekularen Reaktionen des Methylens mit Acetalen und Orthoestern C—O-Einschiebung stattfindet. Daneben interessierte der Einfluß der Alkoxygruppen auf die C—H-Einschiebung des Methylens.

Äther werden von Methylen bevorzugt in α -Stellung zum Sauerstoff angegriffen²⁻⁴⁾. In der flüssigen Phase findet man keine C—O-Einschiebung^{2, 4, 5)}, jedoch wurde in der Gasphase eine Ringerweiterung des Tetrahydrofurans zu Tetrahydropyran beobachtet⁴⁾. C—O-Einschiebungen des Äthoxycarbonylcarbens sind bei Oxiranen, Oxetanen⁶⁾ und einigen

¹⁾ *W. Kirmse und M. Buschhoff*, Chem. Ber. **100**, 1491 (1967).

²⁾ *W. v. E. Doering, L. H. Knox und M. Jones jr.*, J. org. Chemistry **24**, 136 (1959).

³⁾ *H. M. Frey*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **83**, 117 (1964).

⁴⁾ *H. M. Frey und M. A. Voisey*, Chem. Commun. **1966**, 454.

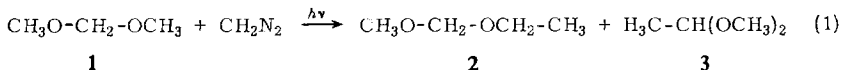
⁵⁾ *V. Franzen und L. Fikentscher*, Liebigs Ann. Chem. **617**, 1 (1958).

⁶⁾ *H. Nozaki, H. Takaya und R. Noyori*, Tetrahedron Letters [London] **1965**, 2563; Tetrahedron [London] **22**, 3393 (1966).

Acetalen^{7,8)} bekannt. Produkte einer C—O-Einschiebung erhält man auch bei der Umsetzung von Diazoessigester mit Acetalen und Orthoestern unter Bortrifluorid-Katalyse⁹⁾, jedoch sicher nicht nach einem einfachen Carben-Mechanismus.

1. Methylal

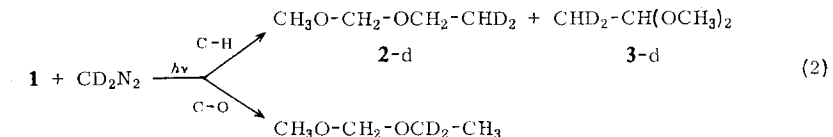
Die Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von Methylal (**1**) ergab die beiden C—H-Einschiebungsprodukte Formaldehyd-methyläthylacetal (**2**) und Acetaldehyddimethylacetal (**3**). Wegen ihrer sehr ähnlichen Eigenschaften ließen sich **2** und **3** präparativ nicht trennen. Die Analyse des Produktgemischs gelang durch Gaschromatographie an einer Kapillarsäule (Squalan) und durch Auswertung des NMR-Spektrums (60 MHz): das CH₃O-Signal von **2** erscheint bei 3.31 ppm, das von **3** bei 3.23 ppm. 1.2-Dimethoxy-äthan, das Produkt einer CH₂-Einschiebung in die CH₂—O-Bindung, war nicht vorhanden.



Gasphase (20°)	80.4	19.6%
Lösung (5°)	80.6	19.4%

Die Versuche in der Gasphase und in Lösung zeigen übereinstimmend ein Verhältnis $2/3 \simeq 4$, während bei statistischer Einschiebung des Methylens in die verschiedenen C—H-Bindungen $2/3 = 3$ zu erwarten wäre. Wir beobachten also eine Bevorzugung der primären C—H-Bindungen (OCH₃) gegenüber den sekundären C—H-Bindungen (O—CH₂—O). Dieses Resultat ist ungewöhnlich, da bei Reaktionen des Methylens mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen stets eine Bevorzugung der sekundären C—H-Bindungen gefunden wurde¹⁰⁻¹²⁾.

Vor einer Diskussion dieses Effekts (S. 1092) war zu klären, ob durch Einschiebung des Methylens in die O—CH₃-Bindung zusätzliches **2** entsteht und hierdurch das Verhältnis $2/3$ erhöht wird. Wir haben daher **1** mit Deuteriomethylen umgesetzt. Bei ausschließlicher C—H-Einschiebung darf sich Deuterium nur in der endständigen Methylgruppe von **2** finden.



Die Deuteriumverteilung in **2-d** untersuchten wir mit Hilfe der Bande $m/e = 75$ im Massenspektrum, die dem Fragment-Ion CH₃O—CH₂—OCH₂⁺ entspricht. Da

⁷⁾ C. D. Gutsche und M. Hillman, J. Amer. chem. Soc. **76**, 2236 (1954).

⁸⁾ A. W. Johnson, A. Langemann und J. Murray, J. chem. Soc. [London] **1953**, 2136.

⁹⁾ A. Schönberg und K. Praefcke, Chem. Ber. **99**, 196 (1966).

¹⁰⁾ G. Z. Whitten und B. S. Rabinovitch, J. physic. Chem. **69**, 4348 (1965).

¹¹⁾ B. M. Herzog und R. W. Carr jr., J. physic. Chem. **71**, 2688 (1967).

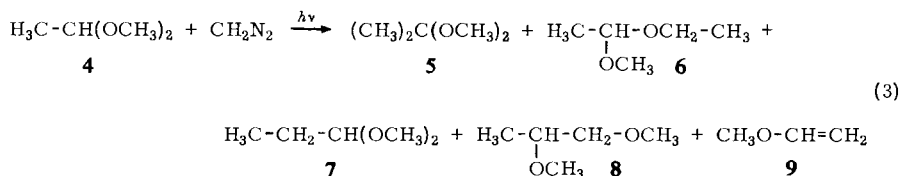
¹²⁾ M. L. Halberstadt und J. R. McNesby, J. Amer. chem. Soc. **89**, 3417 (1967).

wir hierzu das Gemisch von **2-d** und **3-d** einsetzen mußten und **3-d** ebenfalls ein (deuteriumfreies) Fragment-Ion mit $m/e = 75$ gibt, ist die Fehlergrenze ziemlich hoch: $4 \pm 3\%$ des Deuteriums in **2-d** befinden sich in der Methylengruppe.

Die C—O-Einschiebung ist demnach unbedeutend und vermag das ungewöhnliche Produktverhältnis $2/3$ nicht zu erklären.

2. Acetaldehyd-dimethylacetal

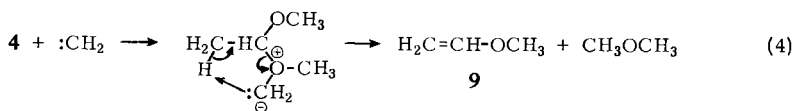
Die Produkte der Diazomethan-Photolyse in Gegenwart von Acetaldehyd-dimethylacetal (**4**) sind in Gl. (3) und Tab. 1 zusammengestellt. Neben den C—H-Einschiebungsprodukten **5**—**7** fanden wir als Resultat einer C—O-Einschiebung 1,2-Dimethoxypropan (**8**) und als Eliminierungsprodukt Methylvinyläther (**9**).



Tab. 1. Produktverteilung in Reaktion (3) (%)

	5	6	7	8	9
Gasphase (40°)	11.5	57.8	22.2	4.6	3.9
Lösung (20°)	9.9	53.0	24.2	11.3	1.6

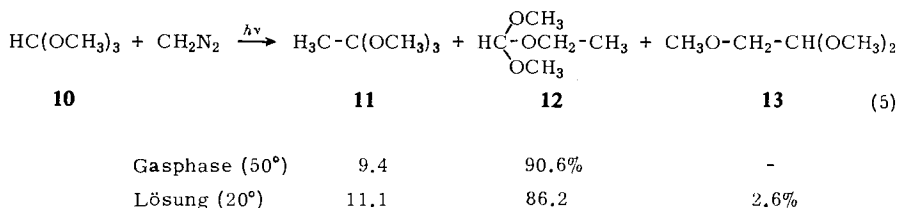
Im Hinblick auf die C—H-Einschiebung verhält sich **4** „normal“: die C—H-Bindungen der O—CH₃-Gruppe reagieren etwas häufiger als die der C—CH₃-Gruppe; die tertiäre C—H-Bindung hat den Vorrang vor primären C—H-Bindungen; die Selektivität des Methylens ist in der Gasphase stärker ausgeprägt als in Lösung (vgl. Tab. 4). Eliminierungsreaktionen wurden schon an Äthern beobachtet^{3,5} und mit einem Primärangriff des Methylens am Sauerstoff gedeutet. Der als Gegenstück zu **9** erwartete Dimethyläther (Gl. 4) wurde qualitativ nachgewiesen.



Ungewöhnlich ist die C—O-Einschiebung des Methylens zu **8**, besonders in der flüssigen Phase. Um eine Fehlzuordnung im Gaschromatogramm auszuschließen, haben wir das Produktgemisch einer sauren Hydrolyse unterworfen; **8** blieb hierbei als einzige der fünf Verbindungen unverändert.

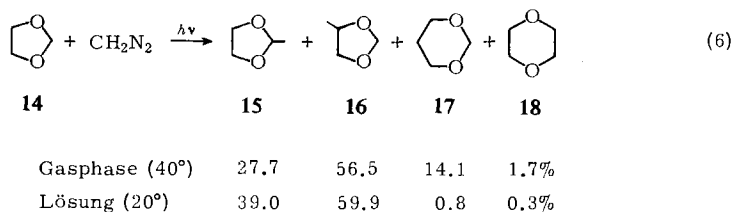
3. Orthoameisensäure-trimethylester

Trimethoxymethan (**10**) reagierte mit Methylen zu den beiden C—H-Einschiebungsprodukten **11** und **12**. Das Produktverhältnis $12/11$ lag in der Gasphase etwas oberhalb, in Lösung etwas unterhalb des statistischen Werts 9. C—O-Einschiebung wurde in geringerem Maß als bei **4** und nur in Lösung beobachtet.

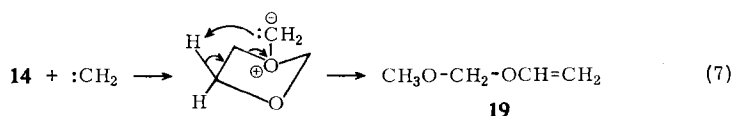


4. 1,3-Dioxolan

Methylen schiebt sich in die C—H-Bindungen des 1,3-Dioxolans (**14**) ein unter Bildung von 2-Methyl-1,3-dioxolan (**15**) und 4-Methyl-1,3-dioxolan (**16**). In der Gasphase entsprach das Verhältnis **16/15** dem statistischen Wert 2, in Lösung wurde dagegen die 2-Stellung deutlich bevorzugt.



Ähnlich wie beim Tetrahydrofuran⁴⁾ erfolgte C—O-Einschiebung besonders in der Gasphase. Dabei reagierte sehr selektiv die Bindung zwischen Sauerstoff und Äthylenbrücke unter Bildung von 1,3-Dioxan (**17**). 1,4-Dioxan (**18**) entstand in wesentlich geringerer Ausbeute. Für eine Eliminierungsreaktion nach dem Ylid-Mechanismus ist die Situation in 1,3-Dioxolan wenig günstig: eine Verbindung mit der Retentionszeit des Methoxy-vinyloxy-methans (**19**) wurde in einem Gasphasen-Versuch in geringer Menge gefunden.



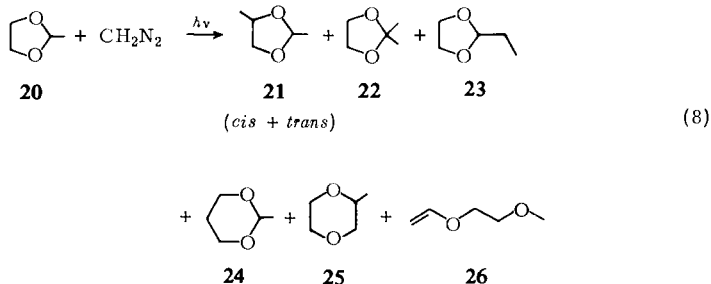
5. 2-Methyl-1,3-dioxolan

Photolyse von Diazomethan in Gegenwart von 2-Methyl-1,3-dioxolan (**20**) lieferte sechs Reaktionsprodukte, die in Gl. (8) und Tab. 2 zusammengestellt sind. Bei der C—H-Einschiebung zeigt der tertiäre Wasserstoff besonders hohe Reaktivität: 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan (**22**) und 2-Äthyl-1,3-dioxolan (**23**) entstanden in etwa gleicher Menge, obwohl bei statistischer Einschiebung das Verhältnis **23/22** = 3 zu erwarten ist. Die direkte Gasphasen-Photolyse des Diazomethans erzeugt nach heutiger Kenntnis 12–15% Triplett-Methylen^{11, 13)}. Da die Abstraktions-Rekombinationsprozesse des Triplett-Methylens sehr selektiv verlaufen¹⁴⁾, haben wir geprüft, ob die Bevorzugung der tertiären C—H-Bindung in **20** auf eine Beteiligung von Triplett-Methylen

¹³⁾ S.-Y. Ho und W. A. Noyes jr., J. Amer. chem. Soc. **89**, 5091 (1967).

¹⁴⁾ D. F. Ring und B. S. Rabinovitch, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4285 (1966); J. phys. Chem. **72**, 191 (1968).

zurückgeht. Zusatz von Sauerstoff (allgemein zum Abfangen des Triplett-Methylens und seiner Folgeprodukte verwendet^{10, 11, 13)}) ergab jedoch nur eine geringe Verschiebung der Produktverhältnisse (Tab. 2). Wir finden damit bei **20** die höchste bisher beobachtete Selektivität des Singulett-Methylens.

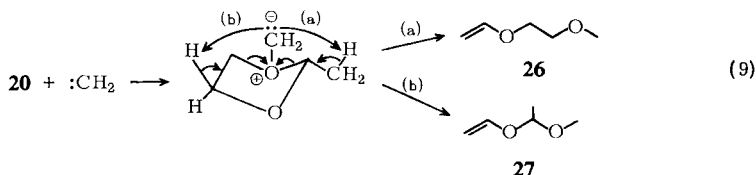


Tab. 2. Produktverteilung in Reaktion (8) (%)

	21 ^{a)}	22	23	24	25	26
Gasphase (40°)	48.4	17.0	14.3	3.6	10.0	6.7
Gasphase (40°) + O ₂	53.5	16.3	16.2	4.2	9.8	—
Lösung (20°)	42.2	16.8	23.4	0.3	3.6	13.7

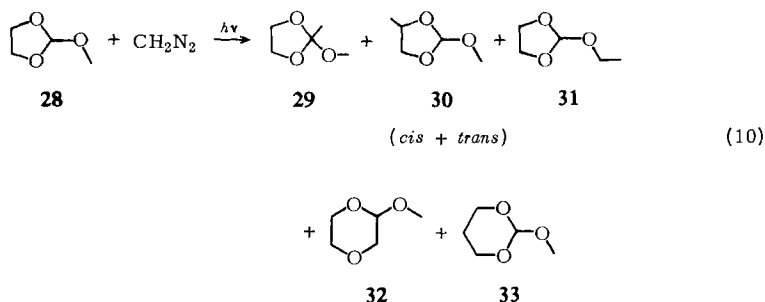
^{a)} Bei allen Versuchen betrug das Verhältnis *trans/cis* = 1.20 ± 0.05.

Die C—O-Einschiebung erfolgt bei **20** etwa im gleichen Ausmaß wie bei **14**, sie wird jedoch durch die Methylgruppe „umgestimmt“ und führt vorwiegend zu 2-Methyl-1.4-dioxan (**25**). Der Anteil der C—O-Einschiebung ist wieder in der Gasphase größer als in Lösung; für die Eliminierung unter Bildung von **26** gilt das Umgekehrte. Das Fehlen von **26** unter den Produkten der Gasphasenreaktion in Gegenwart von Sauerstoff hat keine tiefere Bedeutung: als wir ein Gemisch von **21–26** unter Sauerstoff-Zusatz belichteten, verschwand **26** nach kurzer Zeit, während das Verhältnis der übrigen Verbindungen nahezu unverändert blieb. Ein weiteres Eliminierungsprodukt, **27**, ließ sich nur in Spuren nachweisen.



6. 2-Methoxy-1.3-dioxolan

Die Verhältnisse bei der C—H-Einschiebung des Methylens ändern sich drastisch beim Übergang von 2-Methyl-1.3-dioxolan (**20**) zu 2-Methoxy-1.3-dioxolan (**28**). In **28** reagiert die tertiäre C—H-Bindung unter allen C—H-Bindungen des Moleküls am langsamsten! Übereinstimmung zwischen **20** und **28** besteht dagegen in der bevorzugten Bildung eines 1.4-Dioxanderivats durch C—O-Einschiebung.



Tab. 3. Produktverteilung in Reaktion (10) (%)

	29	30 ^{a)}	31	32	33
Gasphase (50°)	7.0	52.4	31.5	6.5	2.6
Lösung (20°)	8.0	44.9	40.2	2.9	Spur

^{a)} *cis/trans* = 1.00 ± 0.05.

7. Diskussion der Ergebnisse

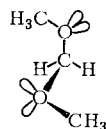
Die relativen Geschwindigkeiten der Methylen-Einschiebung pro C—H-Bindung sind in Tab. 4 zusammengefaßt. Da nur intramolekulare Konkurrenzreaktionen untersucht wurden, ist ein Vergleich der Verbindungen untereinander problematisch. Man darf jedoch näherungsweise annehmen, daß CH₃-Gruppen in β-Stellung zum Sauerstoff (in **4** und **20**) etwa die gleiche Reaktivität besitzen wie in Kohlenwasserstoffen. Auch die CH₃O-Gruppen in **1**, **4**, **10** und **28** dürften ähnliche Reaktivität aufweisen, ebenso die Äthylenbrücke der cyclischen Verbindungen **14**, **20** und **28**. Auf dieser Basis erkennt man, daß der „Aldehyd-Wasserstoff“ (die von zwei oder drei Sauerstoffatomen beeinflusste C—H-Bindung) recht unterschiedliches Verhalten zeigen kann.

Tab. 4. Relative Reaktivität des „Aldehyd-Wasserstoffs“ in Acetalen und Orthoestern gegenüber Methylen

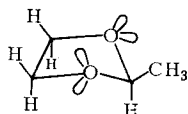
		CH ₃ —C	bezogen auf CH ₃ —O	O—CH ₂ CH ₂ —O
1	Gas		0.73	
	Lösung		0.72	
4	Gas	1.56	1.20	
	Lösung	1.23	1.13	
10	Gas		0.93	
	Lösung		1.16	
14	Gas			0.98
	Lösung			1.30
20	Gas	3.56		1.40
	Gas + O ₂	3.02		1.21
	Lösung	2.16		1.60
28	Gas		0.67	0.54
	Lösung		0.54	0.71

Die erhöhte Reaktivität des α -Wasserstoffs in Äthern gegenüber Methylene wurde mit der Beteiligung polarer, mesomeriestabilsierter Grenzstrukturen am Übergangszustand der Einschleibungsreaktion gedeutet²⁾. Auf Grund dieser Vorstellung müßten die zusätzlichen Alkoxygruppen in Acetalen und Orthoestern eine weitere Erhöhung der Reaktivität bewirken. Nach Tab. 4 trifft dies nicht zu. Der „Aldehyd-Wasserstoff“ reagiert bei den hier untersuchten Verbindungen nur dann rascher als „Äther-Wasserstoff“ ($\text{CH}_3\text{-O}$ oder $\text{O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O}$), wenn er unter dem Einfluß einer zusätzlichen Methylgruppe steht (**4**, **20**).

Die Unterschiede zwischen den acyclischen Verbindungen (**1**, **4**, **10**) und den 1,3-Dioxolanderivaten (**14**, **20**, **28**) weisen auf eine erhebliche Bedeutung der Konformation hin. Nach Elektronenbeugungs-Messungen¹⁵⁾ bevorzugt Methylal (**1**) in der Gasphase eine *gauche-gauche*-Konformation (**34**). Jeder Aldehyd-Wasserstoff wird hier von den beiden nichtbindenden Orbitalen je eines Sauerstoffs flankiert. Im 1,3-Dioxolan ist eine solche Anordnung nicht möglich. Bei ebenem Ring stehen C-H-Bindungen und nichtbindende Sauerstoff-Orbitale ekliptisch. Je weniger eben das System ist, desto stärker weicht der quasi-axiale Wasserstoff den nichtbindenden Sauerstoff-Orbitalen aus, z. B. die tertiäre C-H-Bindung in **20** bei quasi-äquatorialer Methylgruppe (**35**). Die Reaktivität des Aldehyd-Wasserstoffs nimmt in der Reihenfolge **1**, **14**, **20** zu.



34



35

Bei allen hier untersuchten Acetalen und Orthoestern, ausgenommen **1**, konnte Einschleibung des Methylens in C-O-Bindungen nachgewiesen werden. Während 1,3-Dioxolan-Derivate diese Reaktion bevorzugt in der Gasphase eingehen, ist sie bei **4** und **10** in Lösung stärker ausgeprägt. Wenn verschiedene C-O-Bindungen konkurrieren (**14**, **20**, **28**), finden wir eine beträchtliche Selektivität. Eine direkte Einschleibung des Methylens in die C-O-Bindungen ist daher wenig wahrscheinlich. Ein Sauerstoff-Methylid als gemeinsame Zwischenstufe für C-O-Einschiebung und Eliminierung erscheint dagegen plausibel, da sich die Anteile dieser beiden Reaktionen bei **4** und **20** komplementär verhalten (vergleicht man die Umsetzungen in der Gasphase und in Lösung, so ist eine Zunahme der C-O-Einschiebung von einer Abnahme der Eliminierung begleitet und umgekehrt). Die Anwendbarkeit der hier skizzierten Hypothesen bedarf weiterer Prüfung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit. M. B. dankt der Schering AG. für ein Stipendium.

¹⁵⁾ K. Aoki, J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. [Nippon Kagaku Zassi] **74**, 110 (1953), C. A. **47**, 5191 (1953).

Beschreibung der Versuche

Umsetzungen in der Gasphase: Die Apparatur bestand aus einem 2-l-(4-l-)Kolben, in den mittels NS 45 ein Quecksilber-Hochdruckbrenner TQ 81 (Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) mit wassergekühltem Quarzmantel eingebaut war. Über NS 29 schloß sich eine Vakuum-Apparatur an, die mit Ölpumpe, Manometer und Vorratsgefäßen verbunden war. Alle Glas-teile waren dicht mit PVC-Schlauch umwickelt, durch den aus einem Thermostaten warmes Wasser gepumpt werden konnte. Zum Fetten der Schlißverbindungen und Hähne diente „Lithelen“ (Leibold); Siliconfett reagierte mit Diazomethan.

Diazomethan in Decalin (dargestellt aus 10.3 g (0.1 Mol) *N-Nitroso-N-methyl-harnstoff*, 100 ccm 40proz. *Kalilauge* und 80 ccm Decalin) wurde durch Kühlen mit flüssigem Stickstoff, Abpumpen, Auftauen, Kühlen, Abpumpen usw. entgast, ebenso der jeweilige Reaktions-partner. Nach mehrmaligem Spülen mit Reinstickstoff und Evakuieren wurden 10–40 Torr *Diazomethan* und 20–120 Torr *Acetal* (*Orthoester*) in den Reaktionskolben gebracht, bei schwerer flüchtigen Verbindungen unter leichtem Erwärmen. Nach 1–3 Stdn. Belichtung war das Diazomethan umgesetzt, die Reaktionsprodukte wurden aus dem Reaktionskolben in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage kondensiert¹⁶⁾ und anschließend gaschromatographisch untersucht. Wegen des höheren Siedepunktes der Reaktionsprodukte wurde während der Kondensation die Temperatur um 20–30° erhöht.

Umsetzungen in Lösung: 10–12 ccm des *Acetals* (*Orthoesters*) wurden in einem Ringmantel-gefäß aus Quarzglas über die Brennzzone eines Quecksilberhochdruckbrenners TQ 81 mit wassergekühltem Quarzmantel geschoben und in ein Wasserbad getaucht. Aus einer wie oben dargestellten Lösung von *Diazomethan* in Decalin wurde durch einen langsamen Stickstoffstrom das Diazomethan in die belichtete Lösung getrieben (8–10 Stdn.). Bei leichtflüchtigen Substanzen leiteten wir den austretenden Gasstrom durch eine mit Trockeneis gekühlte Falle und gaben das Kondensat von Zeit zu Zeit in das Belichtungsgefäß zurück. Nach beendeter Belichtung enthielt die Lösung 5–10% Reaktionsprodukte.

Gaschromatographie; Fehlerdiskussion: Alle gaschromatographischen Analysen wurden mit dem Fraktometer F6 (Perkin-Elmer) auf Kapillarsäulen (3 G 2 = 50 m Squalan; 1 G 3 = 50 m Polypropylenglykol) mit Flammenionisationsdetektor (FID) ausgeführt. Zur quantitativen Auswertung stellten wir aus authent. Verbindungen Eichgemische her, deren Zusammensetzung der Produktverteilung nahe kam, und bestimmten hiermit Eichfaktoren. Abweichungen dieser Faktoren von 1 gehen auf unterschiedliche Empfindlichkeit des FID, Nichtlinearität der Anzeige und (selten) unvollständige Auflösung der Banden zurück. Gaschromatogramme eines Substanzgemisches waren mit $\pm 1\%$ reproduzierbar. Die Eichfaktoren haben infolge der Einwaagefehler eine Genauigkeit von $\pm 3\%$. Die Übereinstimmung mehrmals wiederholter Ansätze lag innerhalb $\pm 5\%$. Die Tabellen enthalten Mittelwerte.

Methylal (1) und *Diazomethan:* Gasphase: 80 Torr 1, 40 Torr *Diazomethan*, 20°, 1 Stde. belichtet. Lösung: 5°, 6–8 Stdn. belichtet. Gaschromatographie: Säule 3 G 2, 2° (Kühlung mit Eiswasser), 1 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: 3 12.3, 2 12.8 Min. (85–90proz. Auflösung). Zur Untersuchung des NMR-Spektrums wurden 2 + 3 von 1 auf einer Säule 200 × 3 cm, 15% Trikresylphosphat auf Kieselgur, 50°, 0.5 atü Helium (Umwälzanlage), präparativ abgetrennt. An einem Testgemisch von 2 + 3 wurde keine Änderung der Zusammensetzung bei der präparativen Gaschromatographie festgestellt.

¹⁶⁾ Bei der Kondensation von *Diazomethan* in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Vorlage erfolgte Explosion!

NMR-Spektren (60 MHz, Tetramethylsilan als innerer Standard): **2** 4.57 (s, 2H), 3.56 (q, 2H), 3.31 (s, 3H), 1.18 (t, 3H) ppm ($J = 6.9$ Hz); **3** 4.56 (q, 1H), 3.23 (s, 6H), 1.22 (d, 3H) ($J = 5.7$).

2 wurde aus Chlordimethyläther und Äthanol/Pyridin dargestellt¹⁷⁾. Sdp. 65–66°, n_D^{20} 1.3625.

Methylal (1) und Deuterodiazomethan: Zum H/D-Austausch wurde das Diazomethan im Stickstoffstrom zwischen Vorrats- und Belichtungsgefäß durch zwei Mikro-Waschflaschen mit je 10 ccm 30proz. NaOD in D₂O und ein Trockenrohr mit festem NaOD auf Glasperlen geleitet. Da sich erhebliche Mengen Diazomethan während des Austauschs zersetzen, ist ein Kompromiß zwischen Deuterierungsgrad und Ausbeute notwendig (durch Flüssigkeitshöhe und Strömungsgeschwindigkeit einzustellen). Zur raschen Orientierung über den Deuterierungsgrad ist das IR-Spektrum (5-cm-Gasküvette) des austretenden Diazomethans geeignet¹⁸⁾. Umsetzung und Aufarbeitung durch präparative Gaschromatographie folgten den Angaben für Diazomethan.

Massenspektren (Varian-MAT CH4, 70 eV)

a) Prüfung der Spektren von **2** und **3** auf Additivität

<i>m/e</i>	45	59	75	89	90
2	100	20.8	12.7	35.5	1.5
3	8.4	100	37.6	3.5	—
2 (408 mg) gef.	100	62.4	31.4	35.3	
+ 3 (199 mg) ber.	100	66.8	30.0	35.0	

b) Deuteriumgehalt von **2** + **3**

<i>m/e</i>	75	76 ^{a)}	77 ^{a)}	89	90	91	92
Eichprobe 2 + 3	100	3.32	0.45	100	5.2	0.6	
Reaktionsprodukt 2-d + 3-d	100	5.72	0.95	68.8	100	56.9	3.1

^{a)} mit zehnfacher Verstärkung gegenüber *m/e* 75 gemessen.

Die Bande $m/e = 89$ bei **2** und **3** entspricht $(M-1)^{\oplus}$. Sehr wahrscheinlich handelt es sich um die stabilen Ionen $(CH_3O-CH-OC_2H_5)^{\oplus}$ und $(CH_3O-C(CH_3)-OCH_3)^{\oplus}$, die aus **2-d** und **3-d** ohne Deuteriumverlust gebildet werden können. Der Deuteriumgehalt von **2-d** + **3-d** kann dann so berechnet werden, als sei $m/e = 89$ das Molekül-Ion. Man findet 31.8% d₀, 44.4% d₁ und 23.8% d₂ = 0.92 g-Atom D/Mol. Das Fragment-Ion $m/e = 75$ hat die Zusammensetzung 97.4% d₀, 2.3% d₁, 0.3% d₂; dies entspricht 0.029 g-Atom D/Mol oder 3.15% des D-Gehalts von $(M-1)^{\oplus}$. Da ca. 80% der Intensität der $m/e = 75$ -Bande von **2-d** herrühren und das Fragment-Ion $m/e = 75$ aus **3-d** $(CH_3O-CH-OCH_3)^{\oplus}$ undeuteriert sein muß, enthält das Fragment-Ion $m/e = 75$ aus **2-d** $(CH_3O-CH_2O-CH_2)^{\oplus}$ ca. 4% des Deuteriums. Aus dem d₁-Anteil ergibt sich ein Maximalwert von 7%, aus dem d₂-Anteil ein Minimalwert von 1.5%.

¹⁷⁾ M. H. Palomaa und K. K. Kantola, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1593 (1932).

¹⁸⁾ B. L. Crawford jr. und W. H. Fletcher, J. chem. Physics **19**, 406 (1951); C. B. Moore und G. C. Pimentel, ebenda **40**, 329 (1964).

Acetaldehyd-dimethylacetal (4) und Diazomethan: Gasphase: 120 Torr **4**, 40 Torr *Diazomethan*, 40°, 3 Stdn. belichtet. Lösung: 18–20°, 8 Stdn. belichtet. Gaschromatographie: Säule 1 G 3, 40°, 1 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: **9**¹⁹⁾ (dargestellt analog l. c.²⁰⁾ 3.3, **5**²¹⁾ 6.9, **6**²²⁾ 7.2, **7**²³⁾ 8.4, **8**²⁴⁾ 10.0 Min.

Orthoameisensäure-trimethylester (10) und Diazomethan: Gasphase: 60 Torr **10**, 40 Torr *Diazomethan*, 50°, 3 Stdn. belichtet. Lösung: 18–20°, 8 Stdn. belichtet. Gaschromatographie: Säule 1 G 3, 70°, 1 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: **11**²⁵⁾ 7.8, **12**²⁶⁾ 8.3, **13**²⁷⁾ 10.9 Min.

Zur Darstellung von **12** wurden 53 g (0.5 Mol) **10**, 46 g (1 Mol) *Äthanol* und 150 ccm Äther mit 1 mg *p-Toluolsulfonsäure* 15 Min. zum Sieden erhitzt, mit dem gleichen Vol. 10proz. und gesätt. Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und **12** (Hauptprodukt) aus dem Gemisch durch präparative Gaschromatographie (Säule 200 × 3 cm, 20% Polyäthylenglykol auf Kieselgur, 70°, 0.5 atü Helium) abgetrennt.

1,3-Dioxolan (14) und Diazomethan: Gasphase: 70 Torr **14**, 30 Torr *Diazomethan*, 40°, 3 Stdn. belichtet. Lösung: 18–20°, 8 Stdn. belichtet. Gaschromatographie: Säule 1 G 3, 50°, 1 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: **19**²⁸⁾ 5.2, **15**²⁹⁾ 7.1, **16**³⁰⁾ 7.5, **18** 10.8, **17**³¹⁾ 11.9 Min.

2-Methyl-1,3-dioxolan (20) und Diazomethan: Gasphase: 100 Torr **20**, 30 Torr *Diazomethan*, 40°, 3 Stdn. belichtet; 80 Torr **20**, 30 Torr *Diazomethan*, 10 Torr *Sauerstoff*, 40°, 3 Stdn. belichtet. Lösung: 18–20°, 8 Stdn. belichtet. Gaschromatographie: Säule 1 G 3, 50°, 1 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: **27**²⁸⁾ (Spuren) 6.8, *cis*-**21**³⁰⁾ 8.1, *trans*-**21**³⁰⁾ 8.8, **22**^{29c, 32)} 8.6, **26**³³⁾ 11.9, **23**³⁴⁾ 12.9, **24**^{29a, 35)} 13.5, **25**³⁶⁾ 14.2 Min.

¹⁹⁾ *W. Reppe*, Liebigs Ann. Chem. **601**, 81 (1956), dort S. 97.

²⁰⁾ *H. S. Hill* und *G. J. C. Potter*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 1509 (1929).

²¹⁾ *L. Claisen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **31**, 1010 (1898); **40**, 3903 (1907); *B. Helferich* und *J. Hausen*, Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 795 (1924).

²²⁾ *R. Leimu* und *R. Vuorinen*, Ann. Acad. Sci. fennicae, Ser. A II, **19**, 12 (1946); *C. A.* **42**, 3316 (1948).

²³⁾ *M. Farina*, *M. Peraldo* und *G. Bressan*, Chim. e Ind. [Milano] **42**, 967 (1960); *C. A.* **55**, 11284 (1961).

²⁴⁾ *J. L. Down*, *J. Lewis*, *B. Moore* und *G. Wilkinson*, J. chem. Soc. [London] **1959**, 3767; *I. M. Ginzburg*, *E. S. Petrov* und *A. I. Shatenshtein*, J. allg. Chem. (russ.) **34**, 2294 (1964); *C. A.* **61**, 9380 (1964).

²⁵⁾ *P. P. T. Sah*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 516 (1928); vgl. a. *S. M. McElvain* und *J. W. Nelson*, ebenda **64**, 1825 (1942).

²⁶⁾ *A. Pinner*, Ber. dtsh. chem. Ges. **16**, 352 (1883).

²⁷⁾ *O. Th. Schmidt*, zit. bei *W. Dirscherl* und *E. Braun*, Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 416 (1930), Anm. 14; *E. I. DuPont de Nemours & Co.* (Erf. *W. F. Gresham* und *R. E. Brooks*), Amer. Pat. 2449470 (14. 9. 1948); *C. A.* **43**, 675 (1949).

²⁸⁾ *W. Siedel* und *M. Assal*, Dtsch. Bundes-Pat. 895452 (2. 11. 1953); *C. A.* **52**, 7345 (1958).

^{29a)} *H. Hibbert* und *J. A. Timm*, J. Amer. chem. Soc. **46**, 1286 (1924);

^{29b)} Methoden der organ. Chemie (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. VI/3, S. 215, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.

^{29c)} *H. J. Dauben jr.*, *B. Löken* und *H. J. Ringold*, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1359 (1954).

³⁰⁾ *P. Salomaa* und *A. Kankaanperä*, Acta chem. scand. **15**, 871 (1961). Auf Grund der Hydrolysegeschwindigkeit wird dem niedrigsiedenden Isomeren des 2,4-Dimethyl-1,3-dioxolans die *cis*-Struktur zugeschrieben, vgl. a. *P. Salomaa*, Acta chem. scand. **20**, 1263 (1966).

³¹⁾ *P. A. Laurent*, *P. Tarte* und *B. Rodrigues*, Bull. Soc. chim. France **1959**, 946.

³²⁾ *J. Böseken* und *P. H. Hermans*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **42**, 1104 (1923).

³³⁾ *W. Reppe*, Liebigs Ann. Chem. **601**, 81 (1956); *W. H. Watanabe* und *L. E. Colon*, J. Amer. chem. Soc. **79**, 2828 (1957).

³⁴⁾ *M. J. Astle*, *J. A. Zaslowsky* und *P. G. Lafyatis*, Ind. Engng. Chem. **46**, 787 (1954).

³⁵⁾ *C. S. Rondestvedt jr.*, J. org. Chemistry **26**, 2247 (1961).

³⁶⁾ *R. K. Summerbell* und *R. R. Umhoefer*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 3016 (1939).

Kontrollversuch: Ein Gemisch von 328 mg **21**, 106 mg **22**, 118 mg **23**, 96 mg **24**, 108 mg **25** und 160 mg **26**, Gesamtdruck 70 Torr, wurde unter Zusatz von 10 Torr *Sauerstoff* belichtet. Bereits nach 1.5 Stdn. war **26** größtenteils, nach 3 Stdn. vollständig verbraucht, während das Verhältnis der übrigen Verbindungen vor und nach der Belichtung übereinstimmte (maximale Änderung 10% relativ).

2-Methoxy-1.3-dioxolan (28) und Diazomethan: Gasphase: 18 Torr **28**³⁷⁾, 10 Torr *Diazomethan*, 50°, 3 Stdn. belichtet. Lösung: 18–20°, 8–10 Stdn. belichtet. Gaschromatographie: Säule 1 G 3, 60°, 1 ccm N₂/Min. Retentionszeiten: **29**³⁸⁾ 19.2, **30**³⁷⁾ 20.3 und 21.0 (*cis-trans*-Isomere, Zuordnung unsicher), **31**³⁷⁾ 27.9, **32**³⁹⁾ 29.7, **33**³⁷⁾ 34.2 Min.

Ein weiteres, mögliches C–O-Einschiebungsprodukt, 2-Methoxymethyl-1.3-dioxolan⁴⁰⁾, Retentionszeit 35.7 Min., konnte nicht nachgewiesen werden.

³⁷⁾ *H. Baganz* und *L. Domaschke*, Chem. Ber. **91**, 650 (1958).

³⁸⁾ *S. M. McElvain* und *M. J. Curry*, J. Amer. chem. Soc. **70**, 3781 (1948); dargestellt analog *E. R. Alexander* und *H. H. Busch*, J. Amer. chem. Soc. **74**, 554 (1952); vgl. a. *H. Meerwein*, *K. Bodenbenner*, *P. Borner*, *F. Kunert* und *K. Wunderlich*, Liebigs Ann. Chem. **632**, 38 (1960).

³⁹⁾ *W. E. Parham* und *H. E. Reiff*, J. Amer. chem. Soc. **77**, 6391 (1955).

⁴⁰⁾ *M. F. Shostakovskii*, *N. V. Kuznetsov*, *C.-M. Yang* und *G. G. Balezina*, Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss. **1962**, 2220, C. A. **58**, 13 783 (1963).