

# Carben-Reaktionen mit Oxetan und mit Oxetan/Methanol-Gemischen

Wolfgang Kirmse\*, Rudolf Lelgemann und Klaus Friedrich

Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität Bochum,  
Postfach 102148, W-4630 Bochum 1

Eingegangen am 25. Januar 1991

**Key Words:** Carbenes / Oxygen ylides / Stevens rearrangement / Oxonium ions / Insertion, O–H / Ylides

## Reactions of Carbenes with Oxetane and with Oxetane/Methanol Mixtures

Ethoxycarbonylcarbene, bis(methoxycarbonyl)carbene, phenylcarbene (**17a**), diphenylcarbene (**17b**), fluorenylidene (**17c**), 2-furylcarbene (**31a**), 2-furyl(phenyl)carbene (**31b**), 4-oxo-2,5-cyclohexadienyldiene (**40**), and 4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadienyldiene (**53**) were generated by photolysis of the appropriate diazo compounds. With neat oxetane, most of these carbenes react by competitive C–H insertion (**B** → **A**, Scheme 1) and ylide formation (**B** → **C**). **31a** and **40** do not insert into C–H bonds; **31b** does not attack oxetane but rearranges exclusively with formation of **26**. The ylides undergo Stevens rearrangement to give tetrahydrofurans (**C** → **D**) and  $\alpha,\beta$ -elimination, leading to allyl ethers (**C** → **E**). With oxetane/methanol mixtures, the intervention of oxonium ions (**H**) is indi-

cated by the formation of 1,3-dialkoxypropanes (**I**). The oxonium ions arise either by protonation of the ylides (**C** → **H**) or by protonation of the carbenes (**B** → **G**), followed by electrophilic attack of the carbocations (**G**) at oxetane (**G** → **H**). The former route is followed by the alkoxy-carbonylcarbenes and by **40**; the ylides derived from the remaining carbenes do not react with methanol, owing to their rapid Stevens rearrangements. Protonation of the carbenes **17b**, **31**, and **53** is clearly indicated by their product ratios and, for **31**, by the formation of isomeric ethers (**33**, **36**). The more electrophilic carbenes discriminate but slightly between oxetane and methanol while the more nucleophilic carbenes (**17b**, **31**, **53**) prefer the protic methanol strongly over the aprotic oxetane.

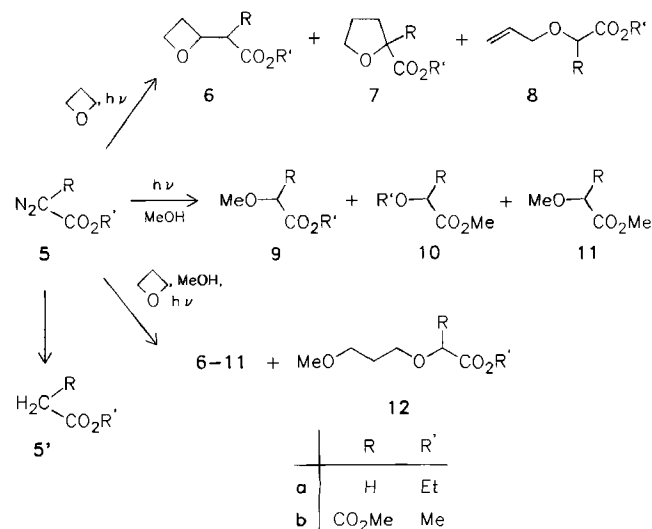
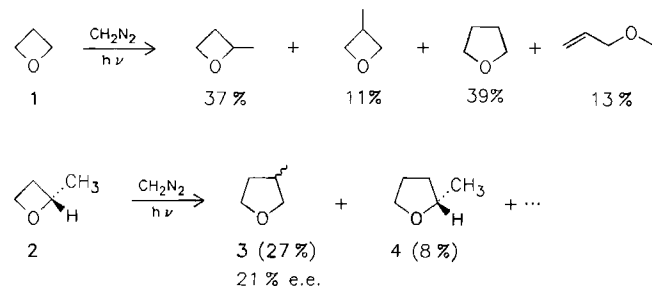
Carbene reagieren mit den nichtbindenden Elektronenpaaren von Heteroaromaten zu Yliden<sup>1)</sup>. Während die Bildung von Stickstoff-, Phosphor- und Schwefel-Yliden gut untersucht ist und auch stabile Vertreter dieser Verbindungsklassen dargestellt werden konnten, weiß man über Sauerstoff-Ylide relativ wenig. Aus Alkyl-ethern entstehen Ylide, die nicht umlagern, sondern durch Spuren von Wasser oder Alkoholen protoniert und dann nucleophil gespalten werden<sup>2)</sup>. Formale C–O-Einschiebung erfolgt bei Benzylethern<sup>3)</sup> und Allylethern<sup>4)</sup>; für letztere weist Allyl-Inversion auf eine 2,3-sigmatrope Ylid-Umlagerung hin. Arylcarbene mit geeigneten Seitenketten zeigen intramolekulare Einschiebung in *O*-Benzyl- und *O*-Allyl-Bindungen<sup>5)</sup>. Tetrahydrofuran reagiert mit Methylen nur in der Gasphase, nicht aber in Lösung unter Ringerweiterung<sup>6)</sup>. Dagegen beobachteten wir bei der Belichtung von Diazomethan in Oxetan (**1**) ca. 40% C–O-Einschiebung<sup>7)</sup>. Weitgehende Racemisierung bei der Ringerweiterung von (*S*)-2-Methyloxetan (**2**) zu 3-Methyltetrahydrofuran (**3**) sprach für einen radikalischen Mechanismus der Stevens-Umlagerung<sup>8)</sup>.

In dieser Arbeit berichten wir über die Reaktionen weiterer Carbene mit Oxetan und Oxetan/Methanol-Gemischen. Der Zusatz von Methanol dient zum Abfangen in-

termediärer Ylide, gibt aber auch Einblick in das Verhalten der Carbene gegenüber O–H-Bindungen.

## Alkoxy-carbonylcarbene

Bei Belichtung von Diazoessigsäure-ethylester (**5a**) und Diazomalonsäure-methylester (**5b**) in Oxetan erfolgte C–H-Einschiebung der Alkoxy-carbonylcarbene bevorzugt in  $\alpha$ -Stellung des Oxetans. Die Ester **6a,b** wurden durch PGC abgetrennt und mittels ihrer NMR-Spektren (Exp. Teil) identifiziert. Produkte einer  $\beta$ -C–H-Einschiebung konnten wir nicht isolieren. Die bereits mit Methylen beobachtete  $\alpha$ -Selektivität verstärkt sich bei substituierten



Carbenen; dies wird durch einen polaren Übergangszustand der C–H-Einschiebung erklärt<sup>9</sup>). Ebenfalls abgetrennt wurden die Tetrahydrofuran-carbonsäureester **7a**<sup>10</sup>) und **7b**, die einer formalen C–O-Einschiebung entstammen. Die Ringöffnungsprodukte **8a**<sup>11</sup>) und **8b**<sup>12</sup>) identifizierten wir mit Hilfe von Vergleichspräparaten. Die Anteile der konkurrierenden Reaktionswege (C–H-Einschiebung, Ringerweiterung, Ringöffnung) unterscheiden sich bei Ethoxycarbonylcarben und Bis(methoxycarbonyl)carben nur unwesentlich. Zusätzlich entstand aus **5b** Malonsäure-methylester (**5b'**). Dieses häufig bei Belichtungen von **5b** beobachtete Produkt wird Abstraktionsreaktionen des Triplett-Carbens zugeschrieben<sup>13</sup>).

Photolysen von **5a**<sup>14</sup>) und **5b**<sup>13c,15</sup>) in Alkoholen wurden bereits gründlich untersucht. Neben C–H- und O–H-Insertion ( $\rightarrow$  **9**) erfolgt Wolff-Umlagerung ( $\rightarrow$  **10**) und Alkoxid-Austausch ( $\rightarrow$  **11**). Unsere Ergebnisse mit **5a** entsprachen denen der Literatur; bei Belichtung von **5b** in Methanol führen alle Reaktionswege zu **9b**. In Oxetan/Methanol-Gemischen traten neben den Reaktionsprodukten **6–11** der Komponenten zusätzlich die Verbindungen **12** auf; sie sind aus Carben, Oxetan und Methanol (1:1:1) aufgebaut. Vergleichspräparate erhielten wir aus Chloressigsäure und 3-Methoxypropanol (**12a**) bzw. durch Belichten von **5b** in 3-Methoxypropanol (**12b**). Tab. 1 zeigt die Abhängigkeit der Produktverteilung vom Methanol/Oxetan-Verhältnis. Mit steigendem Methanol-Anteil nehmen **6–8** erwartungsgemäß ab und **9–11** zu; die Ausbeute von **12** durchläuft ein Maximum. Wegen der Unbeständigkeit von **6b** waren die Ergebnisse mit **5a** besser reproduzierbar als die mit **5b**. Auch in Oxetan/Methanol-Gemischen sind die Reaktivitätsunterschiede zwischen Ethoxycarbonylcarben und Bis(methoxycarbonyl)carben gering (Diskussion s.u.).

Tab. 1. Produkte (%) aus Photolysen von Diazoessigsäure-ethylester (**5a**) und Diazomalonsäure-methylester (**5b**) in Oxetan und Oxetan/Methanol

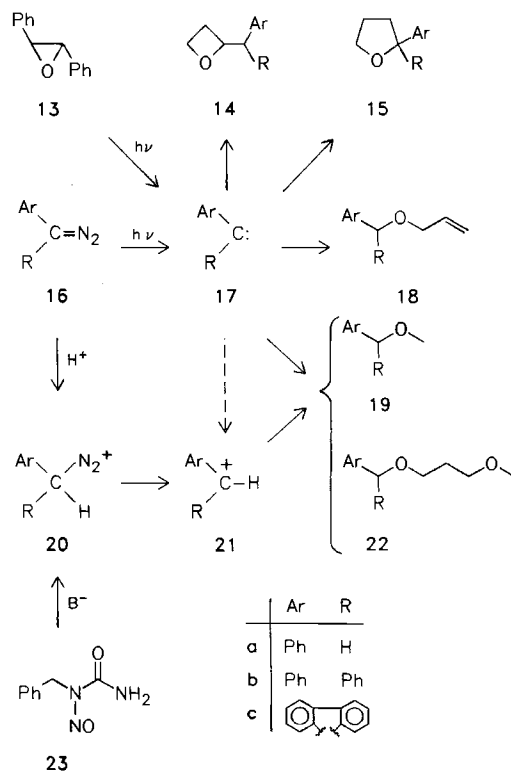
Edukt	MeOH <sup>a)</sup> Oxetan	5'	6	7	8	9–11	12
<b>5a</b>	0	–	17.5	70.3	12.2	–	–
	0.5	–	9.9	12.8	3.4	45.5	28.2
	1.6	–	6.2	6.7	1.8	70.4	14.8
	4.9	–	3.0	2.3	0.8	85.5	8.3
<b>5b</b>	0	10.7	16.5	63.4	9.4	–	–
	0.08	10.7	11.5	26.3	1.5	42.0	8.0
	0.16	11.5	9.7	15.4	1.4	46.1	15.9
	0.8	6.5	10.7	2.7	–	48.9	31.5
	1.6	8.7	6.4	1.0	–	55.7	28.2
	3.2	9.9	3.2	0.5	–	68.6	17.8

<sup>a)</sup> Molverhältnis.

### Aryl- und Diarylcarbene

Bei photolytischer Erzeugung von Phenylcarben (**17a**), Diphenylcarben (**17b**) und Fluorenylid (**17c**) aus den entsprechenden Diazo-Verbindungen in Oxetan beobachteten wir  $\alpha$ -C–H-Einschiebung ( $\rightarrow$  **14**), Ringerweiterung ( $\rightarrow$  **15**) und Ringöffnung ( $\rightarrow$  **18**). Die C–O/C–H-Selektivität stieg von **16b** (2.4) über **16c** (3.8) zu **16a** (9.3) an – ein Hinweis

auf zunehmende Elektrophilie in dieser Reihenfolge. Beeinflusst die Bildungsweise der Carbene ihre Reaktivität? Um diese Frage zu klären, haben wir **17a** durch Photolyse von *trans*-1,2-Diphenyloxiran (**13**) erzeugt<sup>16</sup>). Obwohl hierbei gleichzeitig Benzaldehyd entsteht und mit kurzweiligem Licht ( $\lambda = 254$  nm) gearbeitet werden muß, erhielten wir sehr ähnliche Ergebnisse wie mit Phenyl diazomethan (**16a**) (Tab. 2). Dagegen reagierten die aus Dibrom(phenyl)methan und Dibromdiphenylmethan mit Methylolithium erzeugten Carbenoide<sup>17</sup>) nicht mit Oxetan. In reinem Oxetan entstan-



Tab. 2. Produkte (%) aus Arylcarbenen **17** und Oxetan bzw. Oxetan/Methanol<sup>a)</sup>

Edukt	MeOH <sup>b)</sup> Oxetan	14	15	18	19	22
<b>16a</b>	0	9.7	78.1	12.2	–	–
	1.1	4.1	25.2	5.0	42.6	23.1
	1.6	2.8	15.4	3.5	55.6	22.7
	3.2	1.6	7.1	2.0	66.3	22.9
<b>13</b>	1.1	5.1	29.2	5.2	38.7	21.8
	1.6	4.6	20.6	3.7	50.8	20.5
	3.2	2.8	10.2	2.0	63.9	21.0
<b>16b</b>	0	29.4	48.2	22.4	–	–
	0.03	1.2	5.0	2.2	69.7	21.9
	0.08	0.8	2.5	1.2	75.1	20.4
	0.16	0.3	1.9	1.2	76.4	20.2
	0.32	Sp	Sp	Sp	84.5	15.5
	1.6	–	–	–	88.8	11.2
<b>16c</b>	0	21.0	73.9	5.1	–	–
	0.32	9.8	50.2	3.3	30.0	6.7
	0.54	7.9	39.9	2.1	42.2	7.9
	0.8	6.3	29.1	1.8	53.9	8.9
	1.6	3.8	18.6	1.1	69.7	10.2

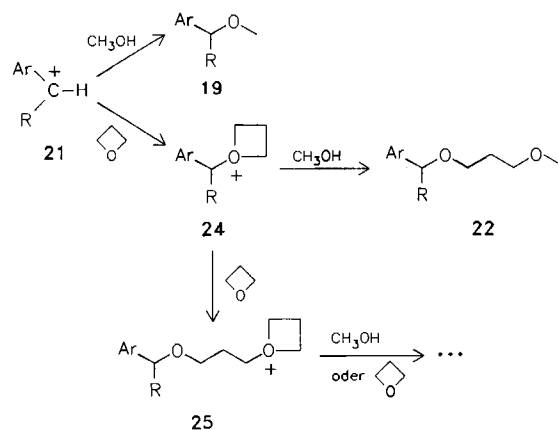
<sup>a)</sup> Sp: Spur. – <sup>b)</sup> Molverhältnis.

den Stilben bzw. Tetraphenylethen, bei Zusatz von Ethylvinylether auch die entsprechenden Cyclopropane<sup>17d)</sup>, aber kein **15** und/oder **18**.

Das Verhalten der Carbene **17** in Oxetan/Methanol-Gemischen ist stark vom Substitutionsmuster abhängig. Bei einem Molverhältnis Methanol/Oxetan = 1.6 zeigten **17a** und **17c** noch ca. 20% C–H- und C–O-Insertion (Produkte **14**, **15**, **18**). Bei **17b** waren die Einschleibungsreaktionen bereits bei einem Methanol/Oxetan-Verhältnis von 0.03 unter 10% abgesunken (Tab. 2). Diese extreme Diskriminierung deutet an, daß **17b** mit Methanol nach einem anderen Mechanismus reagiert als **17a** und **17c**.

Im Hinblick darauf interessierte die Selektivität der (Di)Arylmethyl-Kationen **21** in Oxetan/Methanol-Gemischen. Die Kationen **21** wurden durch Diazonium-Zerfall erzeugt; hierzu diente die (schwach) alkalische Spaltung des Nitrosoharnstoffs **23** ( $\rightarrow$  **20a**  $\rightarrow$  **21a**) bzw. die säurekatalysierte Zersetzung von **16b,c**. Die Carben-Produkte **14**, **15** und **18** entstanden hierbei nicht, wohl aber **19** und **22** (Tab. 3). Es fällt auf, daß der Quotient **19/22** mit wachsendem Methanol/Oxetan-Verhältnis zwar ansteigt, aber mit einem Proportionalitätsfaktor  $<1$ . Dieser Befund ist mit einfacher Reaktionsverzweigung (konkurrierende Reaktionen  $21 \rightarrow 19$  und  $21 \rightarrow 24 \rightarrow 22$ ) unvereinbar. Er wird verständlich, wenn das Oxonium-Ion **24** nicht nur mit Methanol zu **22**, sondern auch mit Oxetan über **25** zu höhermolekularen, hier nicht erfaßten Oligomeren reagiert. Produkte dieses Typs wurden aus aliphatischen Diazonium-Ionen bzw. Carbokationen<sup>18)</sup> und in Einzelfällen auch aus Carbenen<sup>19)</sup> erhalten. Den Vergleich von Tab. 2 mit Tab. 3 beeinträchtigen diese Nebenreaktionen nicht, da in beiden Versuchsreihen die Oxonium-Ionen **24** unter identischen Bedingungen entstehen. Tatsächlich findet man in Tab. 2 einen ähnlich geringen Anstieg des Quotienten **19/22** mit zunehmender Methanol-Konzentration wie in Tab. 3. In ihrer Größe unterscheiden sich die Quotienten aber deutlich. Dies zeigt, daß **19** und **22** nicht nur durch Protonierung der Carbene **17** zu den Kationen **21** entstehen können. Ausgehend von **16a** findet man ein niedrigeres Verhältnis **19a/22a** als ausgehend von **23**; d.h. es muß einen zusätzlichen Weg vom Carben **17a** zu **22a** geben (Protonierung des Ylids?). Dagegen liefern **16b,c** bei Photolyse ein höheres Verhältnis **19/**

**22** als bei säurekatalysierter Zersetzung; d.h. es muß einen zusätzlichen Weg von den Carbenen **17b,c** zu den Ethern **19b,c** geben (formale O–H-Insertion). Eine zusammenfassende Interpretation folgt nach der Besprechung weiterer Carbene.



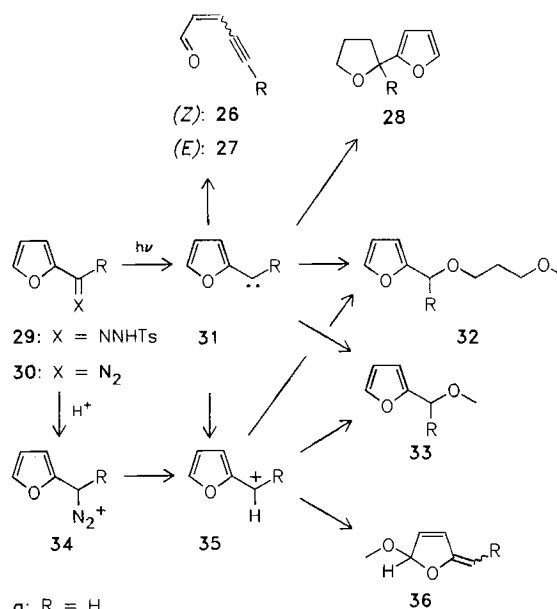
## 2-Furylcarbene

Der Ersatz von Phenyl durch 2-Furyl verbessert die Donor-Eigenschaften des Carben-Liganden. Außerdem reagieren 2-Furylcarbene in einer effizienten electrocyclischen Ringöffnung zu (*Z*)-2-Penten-4-in-1-al-Derivaten (**26**)<sup>21)</sup>. Bei Belichtung des Natrium-Salzes von **29a** oder der Diazoverbindung **30a** in Oxetan erhielten wir  $\geq 90\%$  **26a** [im Gegensatz zur Pyrolyse von **29a**<sup>21o)</sup> trat das (*E*)-Isomer **27a** nicht auf]. Ringerweiterung des Oxetans durch **31a** zu **28a** erfolgte zu 6–10% (Tab. 4); Produkte der C–H-Einschiebung (analog **14**) oder Oxetan-Ringöffnung (analog **18**) fanden wir nicht. Wesentlich wirksamer als mit Oxetan verlief die Abfangreaktion von **31a** mit Methanol. Die Bildung von **26a** sank in reinem Methanol auf ca. 37%; überwiegend entstanden die Methylether **33a** und **36a**. In Oxetan/Methanol-Gemischen wurde außerdem **32a** gebildet; d.h. es

Tab. 3. Produkte (%) aus Arylmethandiazonium-Ionen **20** bzw. Arylmethyl-Kationen **21** und Oxetan/Methanol

Edukt	$\frac{\text{MeOH}^{\text{a)}}}{\text{Oxetan}}$	<b>19</b>	<b>22</b>	<b>19/22</b>
<b>23</b> , NaHCO <sub>3</sub>	1.1	80.3	19.7	4.1
	1.6	81.7	18.3	4.5
	3.2	83.5	16.5	5.1
<b>16b</b> , TsOH	0.16	57.9	42.1	1.4
	0.32	58.4	41.6	1.4
	1.6	65.4	34.6	1.9
<b>16c</b> , TsOH	0.54	62.3	37.7	1.7
	0.8	67.4	32.6	2.1
	1.6	75.5	24.5	3.1

a) Molverhältnis.



a: R = H  
b: R = Ph

Tab. 4. Produkte aus 2-Furylcarben (**31a**) und dem 2-Furylmethylkation (**35a**) in Oxetan/Methanol<sup>a)</sup>

Edukt	MeOH <sup>b)</sup> Oxetan	26a	28a	32a	33a	36a
29a, hv	0	94	6	—	—	—
	0.03	83.1	2.2	6.0	7.7	1.0
	0.16	74.9	0.8	4.4	16.7	3.2
	1.6	67.4	Sp	1.2	22.8	8.6
	∞	36.5	—	—	37.3	26.2
30a, hv	0	90	10	—	—	—
	0.03	68.7	4.1	9.9	16.7	0.6
	0.16	63.0	1.7	7.5	25.2	2.6
	1.6	53.0	Sp	2.3	33.9	10.8
	∞	37.1	—	—	40.2	22.7
30a, TsOH	0.16	—	—	17.5	46.6	35.8
	1.6	—	—	18.7	42.5	38.6
	∞	—	—	—	52.3	47.7

a) Sp: Spur. — b) Molverhältnis.

kommt zur Bildung eines Oxonium-Ions (analog **24**), dessen Vierring durch Methanol geöffnet wird.

Während **33a** aus dem Carben **31a** durch formale O–H-Einschiebung und aus dem Carbokation **35a** durch nucleophile Substitution entstehen kann, kommt als Vorstufe von **36a** nur das (delokalisierte) Kation **35a** in Frage. Aufschlußreich ist das Verhältnis **33a/35a**. Bei säurekatalysierter Zersetzung von **30a** (also rein kationischer Reaktion) hängt es nur wenig vom Methanol-Anteil des Lösungsmittels ab. Erzeugt man primär das Carben **31a** durch Photolyse von **30a**, so beobachtet man eine Abnahme des Quotienten **33a/35a** mit steigendem Methanol-Anteil. Dies spricht für eine Konkurrenz der Reaktionswege **31a** → **33a** und **31a** → **35a** → **33a** + **36a**, wobei letzterer mit zunehmendem Methanol-Anteil an Bedeutung gewinnt. Entsprechendes gilt für die Bildung von **32a**.

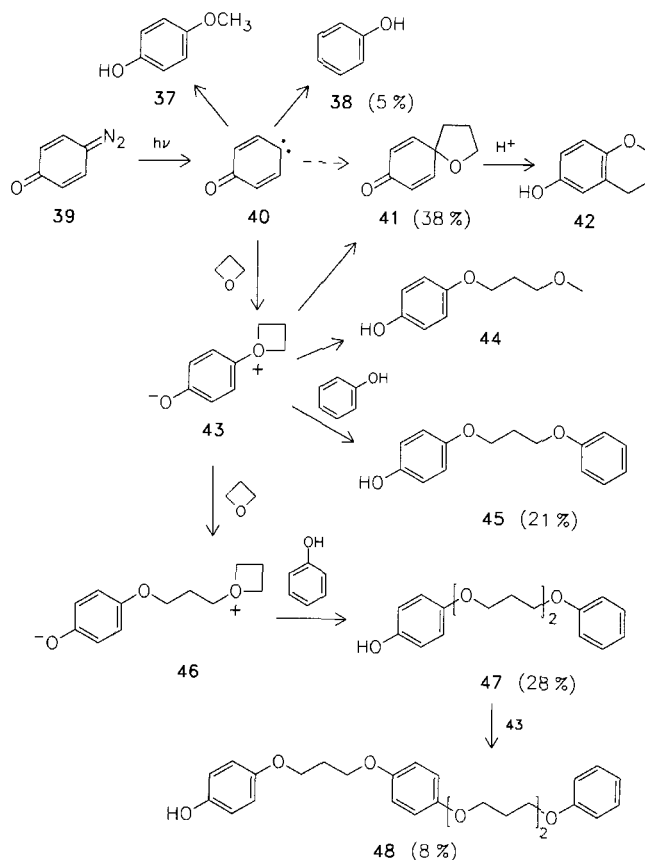
Erwartungsgemäß reagierte 2-Furyl(phenyl)carben (**31b**) noch selektiver als **31a**. Belichtete man **29b** in Oxetan, so waren **26b** und **27b** die einzigen Produkte. Die Photolyse von **29b** in Methanol ergab 36% **26b**, 14% **27b**, 28% **33b**, 11% (*E*)-**36b** und 4% (*Z*)-**36b**. Der Anteil von **27b** nahm mit der Belichtungsdauer zu, so daß die Bildung von **27b** der Photo-Isomerisierung von **26b** zugeschrieben werden kann. (*E*)-**36b** lagert sich bei längerem Stehen in (*Z*)-**36b** um. Außerdem trat mit 6–7% ein Produkt auf, das durch Addition von Methanol an die Doppelbindung von **26b**, **27b** entstanden war. Die Belichtung von **29b** in Methanol/Oxetan (1:1) führte zu den gleichen Produkten; **32b** entstand nicht, wie mit Hilfe eines Vergleichspräparats bewiesen wurde. Da die Bildung von **36b** ein gutes Indiz für das Auftreten des Carbokations **35b** ist, folgt hieraus, daß sowohl **31b** als auch **35b** stark zugunsten von Methanol diskriminieren. Der elektrophile Angriff am Sauerstoff-Atom des Oxetans ist bei zunehmender Resonanzstabilisierung nicht mehr konkurrenzfähig.

## 2,5-Cyclohexadienylidene

Die Eigenschaften der 2,5-Cyclohexadienylidene lassen sich durch die Substitution in 4-Position beeinflussen. Wir

untersuchten 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden (**40**) und 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden (**53**). Ihr Verhalten gegenüber Oxetan/Methanol unterscheidet sich so stark, daß eine getrennte Betrachtung zweckmäßig ist.

Die Photolyse des Chinondiazids **39**<sup>22)</sup> in Oxetan ergab als flüchtige Reaktionsprodukte Phenol (**38**) und die Spiro-Verbindung **41**<sup>23)</sup>, die durch ihre Spektren und durch die säurekatalysierte Dienon-Phenol-Umlagerung<sup>24)</sup> zu **42**<sup>25)</sup> charakterisiert wurde. Das Auftreten des Reduktionsprodukts **38** erinnert an die Bildung von Malonester (**5b**) aus Diazomalonester (**5b**; s. o.). Die Spiro-Verbindung **41** ist das Ergebnis einer formalen C–O-Einschiebung, die wahrscheinlich über das Ylid **43** verläuft. Produkte einer C–H-Einschiebung oder Ringöffnung des Oxetans fanden wir nicht. Jedoch ließen sich aus dem schwerflüchtigen, z. T. polymeren Rückstand die Verbindungen **45**, **47** und **48** mittels HPLC abtrennen (die Anteile der isolierten Produkte sind im Formelschema angegeben). Offenbar konkurriert mit der Stevens-Umlagerung von **43** die nucleophile Öffnung des Vierrings durch Phenol (→ **45**) oder Oxetan (→ **46**). Das „verlängerte“ Oxonium-Salz **46** reagiert mit Phenol zu **47**. Auch **45** und **47** sind als Phenole zur Ringöffnung von **43** geeignet; wir konnten jedoch nur **48** (aus **47** + **43**) isolieren.



Bei Belichtung von **29** in Oxetan/Methanol werden Carben (**40** → **37**) und Ylid (**43** → **44**) durch Methanol abgefangen. Die Bildung von **41** wird schon durch niedrige Methanol-Anteile unterdrückt, während **44** noch bei hoher Methanol-Konzentration in erheblicher Menge entsteht

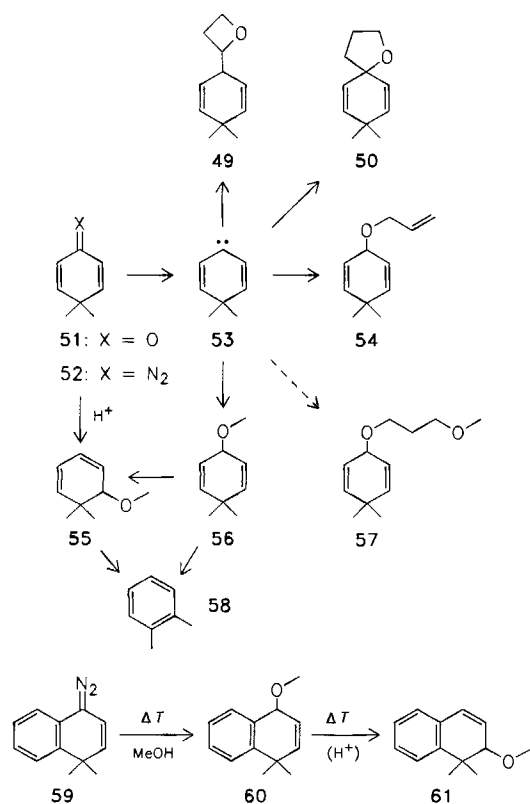
Tab. 5. Produkte (%) aus 1-Diazo-4,4-dimethylcyclohexa-2,5-dien (52) und Oxetan/Methanol<sup>a)</sup>

Edukt	MeOH <sup>b)</sup> Oxetan	49	50	54	55	56	57	58
		52, hv	0	12.0	86.6	1.4	—	—
	0.24	Sp	7.2	Sp	Sp	91.8	1.0	—
	1.1	Sp	1.6	Sp	Sp	98.4	Sp	—
	1.6	—	Sp	—	3.1	97.9	Sp	Sp
	MeOH	—	—	—	3.1	97.9	—	Sp
52, HClO <sub>4</sub>								
0.0003 M	MeOH	—	—	—	100	Sp	Sp	—
0.003 M	MeOH	—	—	—	93	4.5	2.5	—
0.17 M	MeOH	—	—	—	—	—	—	100

a) Sp: Spur. — b) Molverhältnis.

(Tab. 5). Demnach diskriminiert das Carben **40** nur wenig zwischen Methanol und Oxetan, aber die Stevens-Umlagerung **43** → **41** verläuft relativ langsam.

Die Belichtung von 1-Diazo-4,4-dimethylcyclohexa-2,5-dien (**52**) in Oxetan ergab die „üblichen“ Carben-Produkte durch C–H-Einschiebung (→ **49**), Ringerweiterung (→ **50**) und (wenig) Ringöffnung (→ **54**). Bei Zusatz von Methanol nahmen diese Produkte rasch ab zugunsten des Methylethers **56** (Tab. 5). 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienylden (**53**) gehört demnach zu den Carbenen, die stark zwischen Methanol und Oxetan diskriminieren. Im Gegensatz zu anderen Mitgliedern dieser Gruppe (**17b**, **31a**) entstand aus **53** in Methanol/Oxetan nur sehr wenig **57** (mit Hilfe eines Vergleichspräparats nachgewiesen). Falls in Anwesenheit von



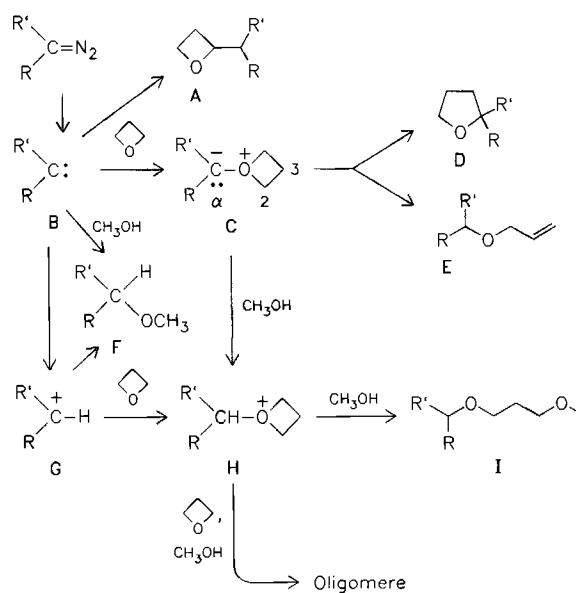
Methanol ein Carbokation gebildet wird, muß dieses eine sehr geringe Reaktivität gegenüber Oxetan aufweisen. Bei allen Photolysen von **52** trat als Nebenprodukt 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienon (**51**) auf. Da die Bildungsweise des Ketons fraglich ist (aus **52** oder **53?**), wurde es nicht in Tab. 5 aufgenommen.

Belichtungen von **52** in Methanol lieferten stark überwiegend den „konstitutionsgleichen“ Methylether **56**. Bei säurekatalysierter Zersetzung von **52** entstand dagegen nahezu ausschließlich der isomere Ether **55**. Höhere Säurekonzentrationen wandelten **52**, **55** und **56** in *o*-Xylol (**58**) um (Tab. 5). Über ähnliche Resultate mit dem Benzo-Analogen **59** berichten Mathur et al.<sup>26</sup>: Thermische Zersetzung von **59** in Methanol ergab >95% **60**, das bei längerem Erhitzen unter dem Einfluß von Säurespuren in **61** überging. Zwei Interpretationen sind denkbar: a) **56** (**60**) entsteht aus dem Carben, **55** (**61**) aus dem Carbokation; b) beide Ether leiten sich vom Carbokation ab, **56** (**60**) entsteht unter kinetischer Kontrolle, **55** (**61**) ist das thermodynamisch stabilere Produkt. Die vorliegenden Daten erlauben keine Entscheidung, da bereits mit  $3 \cdot 10^{-4}$  M *p*-Toluolsulfonsäure/Methanol **56** in **55** überging.

## Diskussion

Wie die vorausgehenden Abschnitte zeigen, lassen sich die Reaktionen von Carbenen mit Oxetan und Oxetan/Methanol-Gemischen durch Schema 1 beschreiben. Bei vielen Carbenen konkurriert Insertion in die C-2–H-Bindungen des Oxetans (→ **A**) mit elektrophilem Angriff am Sauerstoffatom unter Bildung des Ylids **C**. In zwei Beispielen (**31a**, **40**) beobachteten wir keine C–H-Insertion, sondern nur Ylid-Bildung; in einem Fall (**31b**) unterblieb auch die Ylid-Bildung zugunsten intramolekularer Reaktionen. Der Bildung des Ylids **C** schließt sich die Stevens-Umlagerung zu **D** an; häufig erfolgt auch eine Hydrid-Übertragung aus der

Schema 1



3-Position des Oxetan-Rings an das negativierte  $\alpha$ -C-Atom, die **E** ergibt.

Eine analoge Hydrid-Übertragung aus der 2-Position (Umylierung), gefolgt von Stevens-Umlagerung, könnte von **C** nach **A** führen und die hohe  $\alpha$ -Selektivität der C–H-Insertion erklären. Eine solche Reaktionsfolge ist jedoch sehr unwahrscheinlich, weil (a) der viergliedrige Übergangszustand einer derartigen H-Verschiebung sehr ungünstig wäre, (b) ein (durch R, R') stabilisiertes Ylid in ein nicht stabilisiertes übergehen müßte und (c) kein Zusammenhang zwischen der Wanderungstendenz des  $\alpha$ -Kohlenstoff-Atoms in Stevens-Umlagerungen und der Ausbeute an **A** zu erkennen ist. Wir betrachten daher C–H-Insertion und Ylid-Bildung als parallele, unabhängige Reaktionen.

Methanol kann in das Reaktionsgeschehen auf der Stufe des Carbens **B** und des Ylids **C** eingreifen. Wir diskutieren zunächst die Umsetzung des Ylids **C**, die über das Oxonium-Ion **H** zum 1,3-Dialkoxypropan **I** oder zu Oligomeren führen sollte. Die nucleophile Ringöffnung des Oxonium-Ions haben wir durch unabhängige Erzeugung von **H** aus Carbokationen und Oxetan/Methanol belegt (Abschnitt Arylcarbene; zur Oligomeren-Bildung vgl. **40** und Lit.<sup>18,19</sup>). Wird ein Teil des Ylids **C** durch Protonierung zu **H** der Umlagerung in **D** und **E** entzogen, dann müßte das Produktverhältnis (**D** + **E**)/**A** mit zunehmendem Methanol-Anteil kleiner werden. Wie Tab. 6 zeigt, beobachten wir mit Diphenylcarben (**17b**) und Fluorenyliden (**17c**) keinen derartigen Effekt; das Verhältnis (**D** + **E**)/**A** nimmt aus unbekanntenen Gründen (Lösungsmittelpolarität?) in Methanol/Oxetan sogar zu. Dagegen ist für Phenylcarben (**17a**) eine leichte und für die Alkoxy-carbonylcarbene eine deutliche Abnahme festzustellen, die auf Protonierung des Ylids **C** hinweist. Die Ursache dieser Unterschiede sehen wir hauptsächlich im Einfluß der  $\alpha$ -Substituenten auf die Geschwindigkeit der Stevens-Umlagerung. Die hervorragende Wanderungstendenz von Benzyl-Gruppen in der Stevens-Umlagerung ist bekannt<sup>8</sup>). Aryl-Reste stabilisieren ein nichtbindendes Elektronenpaar am  $\alpha$ -C-Atom von **C** weit weniger als Estergruppen, ein ungepaartes Elektron (Radikalpaar-Zwischenstufe der Stevens-Umlagerung) aber deutlich besser. Ein extremes Beispiel der Ylid-Stabilisierung ist das aus 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden (**40**) und Oxetan erzeugte **43** (Phenolat-Grenzstruktur). Hier wird die Stevens-Umlagerung schon durch niedrige Methanol-Anteile unterdrückt.

Tab. 6. Produktverhältnis aus Carben-Reaktionen mit Oxetan/Methanol

Carben	Oxetan $\rightarrow$ Methanol <sup>a)</sup>		Ylid-Protonierung	Carben-
	$\frac{\mathbf{D} + \mathbf{E}^{\mathbf{b)}}}{\mathbf{A}}$	$\frac{\mathbf{D} + \mathbf{E} + \mathbf{I}^{\mathbf{b)}}}{\mathbf{A}}$		
:CPh <sub>2</sub>	2.4 $\rightarrow$ 6	2.4 $\rightarrow$ 76	–	++
Fluorenyliden	3.7 $\rightarrow$ 5.4	3.7 $\rightarrow$ 7.8	–	(+)
:CHPh	9.3 $\rightarrow$ 4.4	9.3 $\rightarrow$ 12	(+)	(+)
:CHCO <sub>2</sub> Et	4.7 $\rightarrow$ 1.0	4.7 $\rightarrow$ 3.8	+	–
:C(CO <sub>2</sub> Me) <sub>2</sub>	4.4 $\rightarrow$ 0.15	4.4 $\rightarrow$ 4.0	+	–

<sup>a)</sup> Links reines Oxetan, nach rechts zunehmender Methanol-Anteil. – <sup>b)</sup> Molverhältnis.

Carbene können mit Methanol nach verschiedenen Mechanismen reagieren. Der elektrophile Angriff am Sauerstoff-Atom gefolgt von Protonenübertragung (**B**  $\rightarrow$  **F**) entspricht der Ylid-Bildung mit Oxetan (**B**  $\rightarrow$  **C**) und läßt in Oxetan/Methanol-Gemischen keine starke Diskriminierung zwischen den Komponenten erwarten. Die Alternative ist Protonierung des Carbens (**B**  $\rightarrow$  **G**), gefolgt von nucleophiler Substitution (**G**  $\rightarrow$  **F** + **H**). Führt die Protonierung zu einem delokalisierten Carbokation, so läßt sich dessen Auftreten unter Umständen an der Bildung isomerer Substitutionsprodukte ablesen. So wurde die Protonierung von (Benzo)-Cycloheptatrienyliden zu (Benzo)Tropylium-Ionen nachgewiesen<sup>27</sup>). Ebenso spricht die Bildung der Ether **36** (neben **33**) für Protonierung der 2-Furylcarbene **31**. Dabei dominiert der Einfluß des elektronenreichen 2-Furyl-Rests gegenüber dem zweiten Carben-Liganden: man findet Produkte des Typs **36** nicht nur mit R = H und R = Ph (diese Arbeit), sondern auch mit R = CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>21d</sup>).

Wie beeinflußt der Mechanismus der formalen O–H-Insertion die Produktverhältnisse in Oxetan/Methanol-Gemischen? Erfolgt keine Carben-Protonierung, so wird ein Teil des Carbens **B** zu **F** reagieren und eventuell ein Teil des Ylids über **H** in **I** umgewandelt. Das Verhältnis (**D** + **E** + **I**)/**A** in Oxetan/Methanol sollte aber dem Verhältnis (**D** + **E**)/**A** in reinem Oxetan entsprechen. Dies finden wir für die elektrophilen Alkoxy-carbonylcarbene (Tab. 6). Carben-Protonierung (**B**  $\rightarrow$  **G**) liefert nicht nur **F**, sondern eröffnet auch einen zusätzlichen Weg zum Oxonium-Ion **H** und damit zu **I**. Dementsprechend sollte das Verhältnis (**D** + **E** + **I**)/**A** mit wachsendem Methanol-Anteil zunehmen. Wir finden nur eine schwache Zunahme für Phenylcarben (**17a**) und Fluorenyliden (**17c**), aber einen dramatischen Anstieg für Diphenylcarben (**17b**). Dieser Befund bestätigt die früh postulierte<sup>28</sup>), aber gelegentlich bestrittene<sup>29</sup>) nucleophile Reaktivität des Diphenylcarbens gegenüber Alkoholen. Sie erklärt auch die extreme Reaktionsgeschwindigkeit des Singulett-Diphenylcarbens mit Methanol ( $3.5 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>30</sup>). 2-Furylcarben (**31a**) konnte wegen fehlender C–H-Einschiebung nicht in Tab. 6 aufgenommen werden. Die starke Diskriminierung zugunsten von Methanol in Oxetan/Methanol-Gemischen (Tab. 4) spricht jedoch ebenso für Protonierung von **31a** wie die Bildung isomerer Ether (s.o.). Entsprechendes gilt für 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden (**53**) (Tab. 5).

In der Übersicht ergibt sich ein komplementäres Verhalten von Carbenen **B** und Yliden **C** gegenüber Methanol. Alkoxy-carbonylcarbene und 4-Oxo-2,5-cyclohexadienyliden (**40**) werden durch Methanol nicht protoniert, wohl aber die von ihnen abgeleiteten Ylide. Umgekehrt findet man bei Diphenylcarben (**17b**), 2-Furylcarbenen (**31**) und 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyliden (**53**) Carben-Protonierung, während die zugehörigen Ylide wegen rascher Stevens-Umlagerung nicht mit Methanol reagieren. Phenylcarben (**17a**) und Fluorenyliden (**17c**) nehmen eine Zwischenstellung ein<sup>31</sup>). Die Trends sind durch die Resonanz-Effekte der Carben-Liganden vorgegeben und nicht überraschend. Jedoch konnte nur das Experiment zeigen, wo die Grenzlinien zwischen elektrophiler und nucleophiler Reaktivität verlaufen.

## Experimenteller Teil

**Allgemeines:** Oxetan (**1**) wurde aus 3-Chlorpropanol nach Lit.<sup>32)</sup> dargestellt, über Natrium getrocknet und fraktioniert, Sdp. 47°C, Reinheit (GC)  $\geq 99.8\%$ . Methanol/Oxetan-Gemische wurden aus abgemessenen Volumina der Komponenten hergestellt. Mit den Dichten (20°C) 0.791 g/ml für Methanol und 0.893 g/ml für Oxetan<sup>33)</sup> erhält man aus den nachstehenden Volumenverhältnissen die in Klammern angegebenen Molverhältnisse Methanol/Oxetan: 1:50 (0.032), 1:20 (0.080), 1:10 (0.161), 1:5 (0.32), 1:2 (0.803), 1:1 (1.606), 2:1 (3.212). Nach Lösen der Diazo-Verbindungen wurde mehrmals in flüssigem Stickstoff eingefroren, mit der Ölpumpe evakuiert, wieder aufgetaut und schließlich mit Stickstoff belüftet. Die Photolysen erfolgten bei 0°C (Eis/Wasser) in Duran- oder Quarz-Ringgefäßen mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner (Hanau TQ 150), der sich in einem wassergekühlten Quarz-Schacht befand.

**Belichtung von Diazoessigsäure-ethylester (5a):** 0.5 ml (4.7 mmol) **5a** und 10 ml (0.15 mol) Oxetan wurden in einem Duran-Gefäß 4 h belichtet. Man destillierte Oxetan über eine Kolonne ab, unterwarf den Rückstand einer Kurzwegdestillation i. Vak. und trennte aus dem Destillat mittels PGC (3 m Marlophen, 140°C) **6** und **7** ab. — **Oxetan-2-essigsäure-ethylester (6a):** IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ , 2940, 2880, 1730, 1450, 1260, 1200, 1180, 1035, 980. — <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.02$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 2.0–2.6 (m, 2H), 2.60 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 1H), 2.69 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 1H), 4.0 (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 4.2–4.6 (m, 2H), 5.16 (quint,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 1H).

C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (144.2) Ber. C 58.32 H 8.39 Gef. C 58.19 H 8.31

**Tetrahydrofuran-2-carbonsäure-ethylester (7a)**<sup>10)</sup>: <sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>):  $\delta = 1.04$  (t,  $J = 6.4 \text{ Hz}$ , 3H), 1.3–2.05 (m, 4H), 3.6–4.1 (m, 2H), 4.02 (q,  $J = 6.4 \text{ Hz}$ , 2H), 4.46 (dd,  $J = 6.3$  und  $5.2 \text{ Hz}$ , 1H). — **(Allyloxy)essigsäure-ethylester (8a)**<sup>11)</sup> wurde mit Hilfe eines Vergleichspräparats identifiziert. — **8a:** <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.29$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 3.93 (s, 2H), 4.0 (m, 2H), 4.15 (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H), 5.0–5.4 (m, 2H), 5.8 (m, 1H). — Belichtung von **5a** in Methanol ergab (in der Reihenfolge der Retentionszeiten) 6% **Methoxyessigsäure-methylester (11a)**, 29% **Ethoxyessigsäure-methylester (10a)**, 55% **Methoxyessigsäure-ethylester (9a)** und 10% **3-Hydroxypropionsäure-ethylester** (durch Einschlebung in die C–H-Bindungen des Methanols). Die Produktverteilung stimmte mit den Literaturangaben<sup>14)</sup> befriedigend überein und änderte sich in Gegenwart von Oxetan nur wenig. Als zusätzliches Produkt trat in Oxetan/Methanol-Gemischen (**3-Methoxypropoxy**)essigsäure-ethylester (**12a**) auf (Tab. 1). Zum Vergleich erhielten wir **12a** durch Verestern [Ethanol, katalytische Mengen Schwefelsäure und Kupfer(II)-sulfat, 50°C, 16 h] von (3-Methoxypropoxy)essigsäure<sup>34)</sup> (aus Chloressigsäure und 3-Methoxypropanol). — **12a:** <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.27$  (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 1.77 (quint,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H), 3.23 (s, 3H), 3.35 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H), 3.49 (t,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 2H), 4.10 (s, 2H), 4.17 (q,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 2H).

**Belichtung von Diazomalonsäure-dimethylester (5b):** 0.20 g (1.3 mmol) **5b**<sup>35)</sup> und 10 ml (0.15 mol) Oxetan belichtete man 2 h, gewann überschüssiges Oxetan durch Kurzwegdestillation zurück und trennte den Rückstand mittels HPLC [Kieselgel 60, 5  $\mu$ , Hexan/Ether (1:2)] und PGC (0.5 m, SE 30, 95°C). — **Tetrahydrofuran-2,2-dicarbon säure-dimethylester (7b):** IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ , 2880, 1740, 1440, 1280, 1260, 1220, 1180, 1000. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.0$  (quint,  $J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H), 2.45 (t,  $J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H), 3.8 (s, 6H), 4.05 (t,  $J = 6.7 \text{ Hz}$ , 2H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 50.99 H 6.32

**2-Oxetanylmalonsäure-dimethylester (6b)** konnte unter diesen Bedingungen nicht isoliert werden. Ließ man belichtete Lösungen von **5b** in Oxetan bei Raumtemp. stehen, so zersetzte sich **6b** innerhalb

einiger Stunden vollständig. Dagegen war **6b** in Oxetan/Methanol lange Zeit beständig. Daher wurden 1.1 g (7 mmol) **5b** portionsweise in Oxetan/Methanol (2:1) 1.5 h belichtet; aus dem Produktgemisch trennte man **9b**<sup>13c)</sup>, **6b** und **12b** (s. u.) mittels HPLC [RP18, 6  $\mu$ , Wasser/Acetonitril (3:1)] ab. Von Lösungsmittelresten wurde **6b** durch PGC (0.5 m SE 30, 95°C) befreit. — **6b:** IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 3020 \text{ cm}^{-1}$ , 2920, 1750, 1450, 1270, 1220, 1180, 1050. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.75$  (m, 2H), 3.72 (s, 3H), 3.79 (s, 3H), 3.88 (d,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H), 4.6 (m, 2H), 5.3 (br. q,  $J = 8.4 \text{ Hz}$ , 1H).

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>O<sub>5</sub> (188.2) Ber. C 51.06 H 6.43 Gef. C 50.92 H 6.25

**(Allyloxy)malonsäure-dimethylester (8b)**<sup>12)</sup> erhielten wir durch Belichten von **5b** (0.40 g, 2.5 mmol) in Allylalkohol (15 ml) und anschließende Abtrennung mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (2:2)]. — **8b:** <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.8$  (s, 6H), 4.2 (dt,  $J = 5.6$  und  $1.5 \text{ Hz}$ , 2H), 4.5 (s, 1H), 5.2–5.5 (m, 2H), 5.7–6.2 (m, 1H). — Analog entstand durch Belichtung von **5b** in 3-Methoxypropanol (**3-Methoxypropoxy**)malonsäure-dimethylester (**12b**), abgetrennt mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (1:1)] und nachgereinigt durch PGC (0.5 m SE 30, 120°C). — **12b:** IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu} = 2980 \text{ cm}^{-1}$ , 2960, 2890, 1740, 1440, 1300, 1250, 1200, 1150, 1120, 1030. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.9$  (quint,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H), 3.3 (s, 3H), 3.48 (t,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H), 3.68 (t,  $J = 6.6 \text{ Hz}$ , 2H), 3.8 (s, 6H), 4.5 (s, 1H).

C<sub>9</sub>H<sub>16</sub>O<sub>6</sub> (220.2) Ber. C 49.09 H 7.32 Gef. C 49.16 H 7.23

**Belichtung von Phenyl diazomethan (16a):** 0.25 g (2.1 mmol) **16a**<sup>36)</sup> und 10 ml (0.15 mol) Oxetan wurden in einem Duran-Gefäß 1 d belichtet. Nach destillativer Aufarbeitung (vgl. **5a**) trennte man (in der Reihenfolge der Retentionszeiten) mittels PGC (4 m Carbowax + KOH, 165°C) **Allylbenzylether (18a)**<sup>37)</sup> [<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 3.9$  (m, 2H), 4.21 (s, 2H), 5.0–5.4 (m, 2H), 5.8 (m, 1H), 7.2 (br. s, 5H)], **2-Phenyltetrahydrofuran (15a)**<sup>39)</sup> [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.65$ –2.45 (m, 4H), 3.8–4.25 (m, 2H), 4.88 (t,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 1H), 7.3 (br. s, 5H)] und **2-Benzylloxetan (14a)**. — **14a:** IR (CCl<sub>4</sub>):  $\tilde{\nu} = 3060 \text{ cm}^{-1}$ , 2970, 2880, 1605, 1500, 1455, 1230, 1035, 980. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 2.3$ –2.9 (m, 2H), 3.00 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H), 3.03 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H), 4.43 (m, 1H), 4.58 (m, 1H), 5.02 (quint,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 1H), 7.23 (br. s, 5H).

C<sub>10</sub>H<sub>20</sub>O (148.2) Ber. C 81.04 H 8.16 Gef. C 80.95 H 8.11

Bei Belichtungen von **16a** in Oxetan/Methanol traten zusätzlich **Benzylmethylether (19a)**<sup>39)</sup> und **1-(Benzylloxy)-3-methoxypropan (22a)** auf. **22a** wurde zum Vergleich aus 3-Methoxypropanol, Natriumhydrid und Benzylbromid (100°C, 30 min) dargestellt und mittels PGC (4 m Carbowax, 180°C) gereinigt. — **22a:** <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.77$  (quint,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2H), 3.22 (s, 3H), 3.37 und 3.45 (t,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 2 + 2H), 4.40 (s, 2H), 7.2 (br. s, 5H).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub> (180.3) Ber. C 73.30 H 8.95 Gef. C 73.44 H 8.95

**Belichtung von trans-2,3-Diphenylloxiran (13):** 0.20 g (1 mmol) **13**<sup>40)</sup> und 10 ml Oxetan bzw. Oxetan/Methanol wurden in einem Quarz-Gefäß mit Quecksilber-Niederdruckbrennern ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) in einem Rayonet-Reaktor 2 h bestrahlt. Neben Phenylcarben entsteht bei der Belichtung von **13**<sup>16)</sup> **Benzaldehyd**, der in Gegenwart von Methanol kleine Anteile **Benzoessäure-methylester** und **Benzylalkohol** ergab. Um das Verhalten von **14a**, **15a**, **18a** und **25a** unter den Photolysebedingungen zu prüfen, wurden einer Belichtung von **13** in Methanol/Oxetan = 1.6 in Abständen von ca. 1 h Proben entnommen. Die GC-Analysen zeigten, daß nur der Allylether **18a** bei längerer Belichtung abnahm (von 1 h  $\rightarrow$  4 h um 40%), bei gleichzeitiger Zunahme des Benzylalkohols. Die übrigen Produkte (Zusammensetzung in Tab. 2) waren nahezu photostabil.

**Umsetzungen mit Dibromphenylmethan:** 0.5 g (2 mmol) Dibrom(phenyl)methan<sup>41)</sup> in 2 ml (30 mmol) Oxetan wurden bei  $-10^\circ\text{C}$

unter Stickstoff tropfenweise mit 1 ml 2.2 M Methyllithium in Ether versetzt. Man ließ 30 min rühren, gab 2 ml Wasser hinzu, extrahierte mit 10 ml Ether, trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat und engte ein. GC-Analyse zeigte 24% *1-Brom-1-phenylethan* [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.2$  (d,  $J = 7$  Hz, 3H), 5.15 (q,  $J = 7$  Hz, 1H), 7.3 (m, 5H)], 40% *cis-Stilben* und 36% *trans-Stilben*, aber kein **14a**, **15a** oder **18a**. Wurde ein analoger Versuch mit Ethylvinylether (statt Oxetan) durchgeführt, so waren neben 27.3% *cis-Stilben* und 58.5% *trans-Stilben* auch 8.9% *cis-1-Ethoxy-2-phenylcyclopropan* und 5.3% *trans-1-Ethoxy-2-phenylcyclopropan* nachweisbar. Die Cyclopropane wurden mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (100:1)] isoliert; ihre Spektren stimmten mit den Literaturangaben<sup>42)</sup> überein.

**Belichtung von Diphenyldiazomethan (16b):** 475 mg (2.4 mmol) **16b**<sup>36b)</sup> wurden portionsweise in Oxetan belichtet (Duran-Glas). Nach Abdestillieren des überschüssigen Oxetans wurde der Rückstand mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (100:1  $\rightarrow$  5:1)] aufgetrennt. Neben den in Tab. 2 aufgeführten Verbindungen traten weitere Produkte auf, die auch bei Photolysen von **16b** in Kohlenwasserstoffen entstehen<sup>43)</sup>. Die isolierten Mengen sind im folgenden angegeben: *Benzophenon* (18.5 mg, 4.2%), *Benzhydrol* (12 mg, 2.7%), *Benzophenonazin* (42.3 mg, 9.8%), *1,1,2,2-Tetraphenylethan*<sup>44)</sup> (59.3 mg, 14.8%), *Allyl(diphenylmethyl)ether (18b)*<sup>45)</sup> (32.2 mg, 5.9%) [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.0$  (dt,  $J = 5$  und 1.4 Hz, 2H), 5.1–5.4 (m, 2H), 5.4 (s, 1H), 5.8–6.2 (m, 1H), 7.3 (m, 10H)], *2,2-Diphenyltetrahydrofuran (15b)*<sup>46)</sup> (48.5 mg, 9.0%) [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.98$  (quint,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 2.6 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 4.08 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H), 7.35 (m, 10H)], *2-(Diphenylmethyl)oxetan (14b)* (28.5 mg, 5.2%). — **14b:** IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 3060$   $\text{cm}^{-1}$ , 2980, 2900, 1600, 1500, 1460, 1270, 1240, 1120. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.42$  (m, 1H), 2.62 (m, 1H), 4.26 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 4.38 (dt,  $J = 9$  und 5 Hz, 1H), 4.62 (dt,  $J = 9$  und 5 Hz, 1H), 5.45 (q,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 7.25 (m, 10H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$  (224.3) Ber. C 85.86 H 7.19 Gef. C 85.79 H 7.13

Belichtungen von **16b** in Oxetan/Methanol ergaben neben Spuren *Benzophenon*, *Benzhydrol* und *Diphenylmethan* (zusammen ca. 2%) vorwiegend *Methoxydiphenylmethan (19b)*<sup>29)</sup> und *1-Methoxy-3-(diphenylmethoxy)propan (22b)*, zum Vergleich dargestellt aus 3-Methoxy-1-propanol, Natriumhydrid und Chlordiphenylmethan. — **22b:** IR (Film):  $\tilde{\nu} = 3060$   $\text{cm}^{-1}$ , 2960, 2900, 1600, 1500, 1450, 1200, 1100. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.9$  (quint,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.3 (s, 3H), 3.49 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.55 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 5.33 (s, 1H), 7.25 (m, 10H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_2$  (256.3) Ber. C 79.65 H 7.86 Gef. C 79.75 H 7.89

**Umsetzungen mit Dibromdiphenylmethan:** 0.32 g (1 mmol) Dibromdiphenylmethan<sup>47)</sup> wurden in 2 ml Oxetan bei  $-20^\circ\text{C}$  mit 1.3 mmol Methyllithium (in Ether) umgesetzt und aufgearbeitet, wie für Dibrom(phenyl)methan beschrieben. Beim Einengen der Ether-Extrakte fiel *Tetraphenylethen*<sup>48)</sup> (0.12 g, 72%, Schmp.  $220^\circ\text{C}$ ) aus; **14b**, **15b** oder **18b** waren durch GC der Mutterlauge nicht nachweisbar. Ein Versuch unter Zusatz von 12-Krone-4 (zur Komplexbildung des Lithium-Kations) ergab ebenfalls *Tetraphenylethen* als einziges Produkt. Dagegen entstanden in Ethylvinylether 69% *Tetraphenylethen* und 10% *1-Ethoxy-2,2-diphenylcyclopropan*, dessen Spektren mit den Literaturangaben<sup>47)</sup> übereinstimmten.

**Belichtung von 9-Diazo fluoren (16c):** 0.55 g (2.8 mmol) **16c**<sup>49)</sup> wurden portionsweise in Oxetan belichtet (jeweils 0.15 g in 10 ml Oxetan, Duran-Glas). Nach Abdestillieren des überschüssigen Oxetans wurde der Rückstand mittels HPLC [Kieselgel, Hexan/Ether (30:1  $\rightarrow$  3:1)] aufgetrennt: 2.4 mg (0.5%) *Fluorenonazin*<sup>50)</sup>, 12.3 mg (2.1%) *9,9'-Difluorenyl*<sup>51)</sup>, 13.5 mg (2.2%) *9-(Allyloxy)fluoren (18c)*<sup>52)</sup> [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.72$  (dt,  $J = 5$  und 1.4 Hz, 2H),

5.2 (m, 2H), 5.67 (s, 1H), 5.9 (m, 1H), 7.2–7.7 (m, 8H)], 210 mg (33%) *Spiro[tetrahydrofuran-2,9'-fluoren] (15c)*<sup>53)</sup> [ $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.35$  (m, 4H), 4.25 (t,  $J = 6.5$  Hz, 2H), 7.22 (td,  $J = 7.5$  und 1.2 Hz, 2H), 7.28 (td,  $J = 7.5$  und 1.2 Hz, 2H), 7.4 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H), 7.55 (d,  $J = 7.5$  Hz, 2H)], 58.4 mg (9.2%) *2-(9-Fluorenyl)oxetan (14c)*. — **14c:** IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2980$   $\text{cm}^{-1}$ , 2900, 1450, 1370, 1310, 1130, 1100, 980. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.2$  (m, 2H), 4.45 (m, 3H), 5.22 (q,  $J = 7$  Hz, 1H), 7.2–7.8 (m, 8H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$  (222.3) Ber. C 86.45 H 6.35 Gef. C 86.26 H 6.29

Belichtungen von **16c** in Oxetan/Methanol ergaben neben **14c**, **15c** und **18c** *9-Methoxyfluoren (19c)*<sup>54,55)</sup> und *9-(3-Methoxypropoxy)fluoren (22c)*, zum Vergleich dargestellt durch Belichtung von **16c** in 3-Methoxy-1-propanol. — **22c:** IR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tilde{\nu} = 2980$   $\text{cm}^{-1}$ , 2940, 2880, 1620, 1450, 1330, 1320, 1270, 1200, 1100. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.8$  (quint,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.28 (s, 3H), 3.32 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.43 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 5.6 (s, 1H), 7.2–7.8 (m, 8H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (254.3) Ber. C 80.28 H 7.13 Gef. C 80.29 H 7.23

**Umsetzungen mit (Di)Arylmethandiazonium-Ionen bzw. (Di)Arylmethyl-Kationen (21)** (Tab. 3): 36 mg (0.2 mmol) *N-Benzyl-N-nitrosoharnstoff (23)*<sup>56)</sup>, 84 mg (1 mmol) Natriumhydrogencarbonat und 2 ml Oxetan/Methanol rührte man im geschlossenen Gefäß 2 d bei Raumtemperatur. Man verteilte zwischen Wasser und Ether, trocknete die Ether-Auszüge mit Magnesiumsulfat und analysierte gaschromatographisch (25 m Marlophen,  $120^\circ\text{C}$ ). Neben **19a** und **22a** (Tab. 3) wurden kleine Mengen *Benzaldehyd*, *Benzylalkohol*, *Benzoessäure-methylester* und *Benzylmethylcarbonat* nachgewiesen. — Zur säurekatalysierten Zersetzung gab man 19 mg (0.1 mmol) **16b** bzw. **16c** zu einer Lösung von 19 mg (0.1 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 2 ml Oxetan/Methanol. Nach Entfärbung (1–5 min) rührte man mit 50–100 mg festem Kaliumcarbonat und analysierte die überstehende Lösung gaschromatographisch (10 m OV 17,  $180^\circ\text{C}$ ) (Tab. 3). Dem oben diskutierten Reaktionsablauf entsprechend stieg die Ausbeute an **19b** + **22b** mit zunehmendem Methanol-Anteil von 26% auf 73% (*Butoxydiphenylmethan* als innerer Standard). Bei der Zersetzung von **16c** war dieser Effekt weniger ausgeprägt (54%  $\rightarrow$  78%).

**Belichtung des Natrium-Salzes von 2-Furancarbaldehyd-tosylhydrazon (29a) und von 2-Furyldiazomethan (30a):** Jeweils 50 mg (0.17 mmol) des Natrium-Salzes von **29a**<sup>21c)</sup> wurden in 2 ml Oxetan/Methanol belichtet. Als Filter verwendete man 0.1 N  $\text{NaNO}_2$  (Schichtdicke 1 cm), da sonst Zersetzung des Ethers **36a** auftrat. Mit Filter ( $\lambda > 400$  nm) waren die Produktverteilungen (Tab. 4) von der Belichtungsdauer unabhängig. Analog verfuhr man mit 2-Furyldiazomethan (**30a**)<sup>57)</sup>, das als etherische Lösung dargestellt und eingesetzt wurde. (*Z*)-*2-Penten-4-in-1-al (26a)*<sup>21c)</sup>, *2-(2-Tetrahydrofuryl)furan (28a)*<sup>58)</sup> und *2-(Methoxymethyl)furan (33a)*<sup>59)</sup> identifizierten wir mit Hilfe literaturbekannter Substanzen. Aus einer Photolyse von 0.40 g (1.4 mmol) **29a** in 10 ml Methanol wurde mittels PGC (3 m Carbowax + KOH,  $100^\circ\text{C}$ ) *2-Methoxy-5-methylen-2,5-dihydrofuran (36a)* abgetrennt. — **36a:** IR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\tilde{\nu} = 2980$   $\text{cm}^{-1}$ , 1670, 1600, 1375, 1270, 1220, 1200, 1120, 990, 920. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 3.15$  (s, 3H), 4.0 (s, 1H), 4.55 (s, 1H), 5.55 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H), 5.7 (s, 1H), 5.82 (d,  $J = 5.5$  Hz, 1H).

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$  (112.1) Ber. C 64.27 H 7.19 Gef. C 64.16 H 7.16

Aus 2-Furylmethanol, 1-Brom-3-methoxypropan und NaH wurde *2-[(3-Methoxypropoxy)methyl]furan (32a)* dargestellt. — **32a:** IR (Film):  $\tilde{\nu} = 2940$   $\text{cm}^{-1}$ , 2880, 1500, 1400, 1370, 1230, 1200, 1160, 1100, 1020. —  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.85$  (quint,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.32 (s, 3H), 3.45 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 3.58 (t,  $J = 6.4$  Hz, 2H), 4.42 (s, 2H), 6.32 (br. s, 2H), 7.4 (m, 1H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_3$  (170.2) Ber. C 63.51 H 8.29 Gef. C 63.33 H 8.31



Belichtung des Natrium-Salzes von 2-Benzoylfuran-tosylhydrazon (**29b**): Jeweils 50 mg (0.14 mmol) des Natrium-Salzes von **29b**<sup>21c</sup> wurden nach den Angaben für **29a** belichtet. Bei Verwendung der Filterlösung (0.1 N NaNO<sub>2</sub>, 1 cm) war die Produktverteilung von der Belichtungsdauer unabhängig, mit Ausnahme der langsamen Umwandlung von (*Z*)-5-Phenyl-2-penten-4-in-1-al in (*E*)-5-Phenyl-2-penten-4-in-1-al (**26b** → **27b**)<sup>21c</sup>. In reinem Oxetan erhielten wir nur **26b** und **27b**; in Oxetan/Methanol entstanden außerdem vom Methanol abgeleitete Produkte. Diese wurden aus einer Belichtung von 3.0 g (8.4 mmol) **29b** in Methanol mittels HPLC abgetrennt [RP 18, 6 µ, Methanol/Wasser (6:4)]. — 3-Methoxy-5-phenyl-4-pentin-1-al (aus der Addition von Methanol an **26b**, **27b**; 6–8%): IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2200, 1700, 1400, 1260, 1070, 1030, 800. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.83 (ddd, *J* = 16, 5 und 2 Hz, 1H), 2.92 (ddd, *J* = 16, 7 und 2 Hz, 1H), 3.5 (s, 3H), 4.67 (dd, *J* = 7 und 5 Hz, 1H), 7.3–7.5 (m, 5H), 8.38 (t, *J* = 2 Hz, 1H). — (*Z*)-2-Methoxy-5-(phenylmethyl)-2,5-dihydrofuran [(*Z*)-**36b**]: IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2920, 1600, 1450, 1420, 1270, 1120, 1010, 820. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.5 (s, 3H), 5.45 (s, 1H), 6.1 (br. d, *J* = 6 Hz, 1H), 6.22 (s, 1H), 6.45 (br. d, *J* = 6 Hz, 1H), 7.15 (t, *J* = 7.8 Hz, 1H), 7.3 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.65 (d, *J* = 7.8 Hz, 2H). — (*E*)-2-Methoxy-5-(phenylmethyl)-2,5-dihydrofuran [(*E*)-**36b**]: IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2920, 1660, 1450, 1400, 1270, 1100, 1020. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 3.5 (s, 3H), 6.05 (br. s, 1H), 6.1 (s, 1H), 6.22 (br. d, *J* = 6 Hz, 1H), 6.87 (br. d, *J* = 6 Hz, 1H), 7.15–7.3 (m, 5H).

C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (188.2) Ber. C 76.57 H 6.42

(*E*)/(*Z*)-Gemisch: Gef. C 76.50 H 6.49

Durch Alkylierung von 2-Furyl(phenyl)methanol wurden 2-Furyl(methoxy)phenylmethan (**33b**)<sup>60</sup> und 2-Furyl(3-methoxypropoxy)phenylmethan (**32b**) dargestellt; letzteres trat bei Belichtungen von **29b** in Oxetan/Methanol nicht auf. — **32b**: IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2940 cm<sup>-1</sup>, 2900, 1500, 1320, 1240, 1200, 1100, 1020, 750. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.9 (quint, *J* = 7 Hz, 2H), 3.3 (s, 3H), 3.5 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 3.58 (t, *J* = 7 Hz, 2H), 5.38 (s, 1H), 6.12 (d, *J* = 3 Hz, 1H), 6.3 (dd, *J* = 3 und 1.8 Hz, 1H), 7.35 (m, 6H).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (246.3) Ber. C 73.14 H 7.36 Gef. C 73.13 H 7.31

Belichtung von 4-Diazo-2,5-cyclohexadienon (**39**): Jeweils 50 mg (0.42 mmol) **39**<sup>22</sup> wurden in 5 ml Oxetan belichtet (Duran-Glas). Gaschromatographisch waren nur Phenol (**38**) und die Spiro-Verbindung **41** (s. u.) nachweisbar. Aus 10 Belichtungen (0.5 g **39**) wurden mittels HPLC [Kieselgel, Ether/Hexan (1:1)] folgende Produkte isoliert (in der Reihenfolge der Retentionszeiten): 1.85 mg Phenol (**38**), 9.3 mg 4-(3-Phenoxypropoxy)phenol (**44**) [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.25 (quint, *J* = 6 Hz, 2H), 4.12 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.15 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.68 (s, 1H), 6.75 (m, 4H), 6.91 (m, 3H), 7.28 (m, 2H)], 16 mg 4-[3-(3-Phenoxypropoxy)propoxy]phenol (**47**) [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 (quint, *J* = 6 Hz, 2H), 2.02 (quint, *J* = 6 Hz, 2H), 3.58 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.59 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.03 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.88 (s, 1H), 6.72 (m, 4H), 6.92 (m, 3H), 7.28 (m, 2H)], 20.7 mg 1-Oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien-8-on (**41**)<sup>23</sup> [<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.08 (m, 4H), 4.06 (m, 2H), 6.1 (d, *J* = 10 Hz, 2H), 6.82 (d, *J* = 10 Hz, 2H)], 4.6 mg 4-⟨3-[4-[3-(3-Phenoxypropoxy)propoxy]phenoxy]propoxy⟩phenol (**48**). — **48**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 (quint, *J* = 6 Hz, 4H), 2.22 (quint, *J* = 6 Hz, 2H), 3.6 (t, *J* = 6 Hz, 4H), 3.97 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.99 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.1 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.15 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.6 (s, 1H), 6.7–7.0 (m, 11H), 7.1–7.4 (m, 2H). — 20.7 mg (0.14 mmol) **41** in 5 ml CHCl<sub>3</sub> wurden mit 5 Tropfen konz. Salzsäure 2 h gerührt. Man verdünnte mit 10 ml Ether, wusch mit 5 ml ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und trocknete die organische Phase mit Magnesiumsulfat. GC zeigte als einziges Produkt 6-Hydroxy-3,4-dihy-

dro-2H-benzopyran (**42**)<sup>25</sup>, das mittels HPLC [Kieselgel, Pentan/Ether (2:1)] isoliert wurde. — **42**: <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.95 (m, 2H), 2.72 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.1 (t, *J* = 6.4 Hz, 2H), 4.3 (s, 1H), 6.55 (m, 2H), 6.6 (s, 1H). — Aus Belichtungen von **39** in Oxetan/Methanol (1:1) wurden mittels HPLC [Kieselgel, Pentan/Ether (2:1)] 4-Methoxyphenol (**37**) und 4-(3-Methoxypropoxy)phenol (**44**) abgetrennt; **44** wurde auch aus **37**, 1-Brom-3-methoxypropan und NaH dargestellt. — **44**: Schmp. 51°C. — IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3600 cm<sup>-1</sup>, 2980, 2940, 2880, 1605, 1515, 1240, 1180, 1120, 840. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 2.0 (quint, *J* = 6 Hz, 2H), 3.32 (s, 3H), 3.53 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.97 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.6 (s, 1H), 6.8 (m, 4H). C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub> (182.2) Ber. C 65.91 H 7.74 Gef. C 65.94 H 7.54

Die flüchtigen Reaktionsprodukte entstanden in folgender Zusammensetzung (GC): Oxetan: 10% **38**, 90% **41**; Methanol/Oxetan = 0.16: 20.6% **37**, 7.8% **38**, 32.2% **41**, 39.4% **44**; Methanol/Oxetan = 0.6: 47.7% **37**, 5.5% **38**, Spur **41**, 46.8% **44**; Methanol/Oxetan = 1.1: 59.4% **37**, 4.7% **38**, 35.9% **44**; Methanol/Oxetan = 1.6: 65.4% **37**, 4.4% **38**, 30.2% **44**. Während die Gesamtausbeute in reinem Oxetan nur 10% betrug, stieg sie mit zunehmendem Methanol-Anteil bis auf 49%.

Belichtung von 1-Diazo-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien (**52**): Jeweils 0.10 g (0.75 mmol) **52**<sup>61</sup> wurden in 8 ml Oxetan belichtet (Duran-Glas). Mittels HPLC [Kieselgel, Pentan/Ether (5:2)] trennte man **49** und **50** ab, die anschließend durch PGC (3 m Carbowax + KOH, 150°C) von Lösungsmittelresten befreit wurden. — 2-(4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienyl)oxetan (**49**): IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2900, 1270, 1100, 1020. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.05 (s, 6H), 2.5 (m, 2H), 3.03 (s, 1H), 4.55 (m, 3H), 5.55–5.7 (m, 4H). — 8,8-Dimethyl-1-oxaspiro[4.5]deca-6,9-dien (**50**): IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2880, 1610, 1450, 1370, 1270, 1100, 1040, 810. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.05 (s, 3H), 1.12 (s, 3H), 1.78 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 2.03 (quint, *J* = 7.2 Hz, 2H), 3.92 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 5.6 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H), 5.7 (d, *J* = 10.2 Hz, 2H).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.55 H 9.92

Reduktion von 0.70 g (5 mmol) 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadienon (**51**)<sup>62</sup> mit 0.42 g (11 mmol) Lithiumalanat in 15 ml Ether ergab nach üblicher Aufarbeitung 0.60 g (80%) 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ol. Umsetzung des Alkohols mit NaH/Allylbromid in Dimethylformamid (25°C, 12 h) ergab 3-(Allyloxy)-6,6-dimethyl-1,4-cyclohexadien (**54**). — **54**: IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2880, 1600, 1420, 1320, 1100, 1050. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.03 (s, 3H), 1.10 (s, 3H), 3.95 (dt, *J* = 6 und 1.5 Hz, 2H), 4.45 (t, *J* = 2 Hz, 1H), 5.2 (m, 2H), 5.76 (m, 4H), 5.9 (m, 1H).

C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.2) Ber. C 80.44 H 9.82 Gef. C 80.28 H 9.78

Analoge Umsetzung mit 1-Brom-3-methoxypropan lieferte 3-(3-Methoxypropoxy)-6,6-dimethyl-1,4-cyclohexadien (**57**). — **57**: IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2880, 1450, 1320, 1200, 1120, 1080. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.02 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 1.82 (quint, *J* = 6 Hz, 2H), 3.32 (s, 3H), 3.45 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 3.50 (t, *J* = 6 Hz, 2H), 4.38 (br. s, 1H), 5.72 (br. s, 4H).

C<sub>12</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub> (196.3) Ber. C 73.43 H 10.27

Gef. C 73.76 H 10.23

**54** und **57** traten in Belichtungen von **52** allenfalls in kleinen Mengen auf; sie wurden mit Hilfe der oben angegebenen Vergleichspräparate nachgewiesen. Hauptprodukt der Belichtungen in Methanol und Methanol/Oxetan (Tab. 5) war 3-Methoxy-6,6-dimethyl-1,4-cyclohexadien (**56**), das auch durch Methylierung von 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ol (Dimethylsulfat/NaH/DMF) dargestellt wurde. — **56**: IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2950, 2840, 1600, 1450, 1325, 1190, 1060. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.03 (s, 3H), 1.08 (s, 3H), 3.22 (s, 3H), 4.35 (m, 1H), 5.75 (m, 4H). — Analog erhielten

wir durch Methylierung von 6,6-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ol<sup>(53)</sup> 5-Methoxy-6,6-dimethyl-1,3-cyclohexadien (55). — 55: IR (CDCl<sub>3</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup>, 2940, 2880, 2840, 1610, 1200, 1080. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.05 (s, 6H), 3.37 (s, 3H), 3.58 (d, *J* = 2.4 Hz, 1H), 5.8 (m, 4H).

C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21

55: Gef. C 78.20 H 10.26

56: Gef. C 78.10 H 10.03

#### CAS-Registry-Nummern

1: 503-30-0 / 5a: 623-73-4 / 5b: 6773-29-1 / 6a: 96516-90-4 / 6b: 133649-63-5 / 7a: 16874-34-3 / 7b: 133649-64-6 / 8a: 15224-07-4 / 8b: 35621-67-1 / 9a: 3938-96-3 / 9b: 5018-30-4 / 10a: 17640-26-5 / 11a: 6290-49-9 / 12a: 98240-05-2 / 12b: 133649-65-7 / 13: 1439-07-2 / 14a: 45974-80-9 / 14b: 133649-69-1 / 14c: 133649-70-4 / 15a: 16133-83-8 / 15b: 887-15-0 / 15c: 97545-55-6 / 16a: 766-91-6 / 16b: 883-40-9 / 16c: 832-80-4 / 17a: 3101-08-4 / 17b: 3129-17-7 / 17c: 2762-16-5 / 18a: 14593-43-2 / 18b: 6669-14-3 / 18c: 14326-43-3 / 19a: 538-86-3 / 19b: 1016-09-7 / 19c: 19126-15-9 / 22a: 96516-91-5 / 22b: 133649-66-8 / 22c: 133649-67-9 / 23: 775-11-1 / 25a: 133649-68-0 / 26a: 34501-90-1 / (Z)-26b: 30625-92-4 / (E)-27b: 30625-91-3 / 28a: 38299-97-7 / 29a: 18708-18-4 / 29b: 68727-97-9 / 30a: 5919-15-3 / 31a: 23425-28-7 / 31b: 133649-84-0 / 32a: 133649-72-6 / 32b: 133649-75-9 / 33a: 13679-46-4 / 36a: 133649-71-5 / (E)-36b: 133649-73-7 / (Z)-36b: 91962-70-8 / 37: 150-76-5 / 38: 108-95-2 / 39: 932-97-8 / 40: 3225-37-4 / 41: 67856-28-4 / 42: 5614-78-8 / 44: 30311-36-5 / 45: 133649-77-1 / 47: 133649-76-0 / 48: 133698-94-9 / 49: 133649-78-2 / 50: 133649-79-3 / 51: 1073-14-9 / 52: 24832-63-1 / 53: 24846-49-9 / 54: 133649-80-6 / 55: 133649-83-9 / 56: 133649-82-8 / 57: 133649-81-7 / 3-Hydroxypropionsäureethylester: 623-72-3 / 3-Methoxypropanol: 1589-49-7 / Benzylbromid: 100-39-0 / Methanol: 67-56-1 / Allylalkohol: 107-18-6 / Dibrom(phenyl)methan: 618-31-5 / 1-Brom-1-phenylethan: 585-71-7 / *cis*-Stilben: 645-49-8 / *trans*-Stilben: 103-30-0 / Ethylvinylether: 109-92-2 / *cis*-1-Ethoxy-2-phenylcyclopropan: 80287-85-0 / Benzophenon: 119-61-9 / Benzhydrol: 91-01-0 / Benzophenonazin: 983-79-9 / Chlordiphenylmethan: 90-99-3 / Dibromdiphenylmethan: 6425-27-0 / Tetraphenylethen: 632-51-9 / 1-Ethoxy-2,2-diphenylcyclopropan: 15300-76-2 / 2-Furylmethanol: 98-00-0 / 1-Brom-3-methoxypropan: 36865-41-5 / 3-Methoxy-5-phenyl-4-pent-1-ol: 133649-74-8 / 4,4-Dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-ol: 51983-41-6 / Ethoxycarbonylcarbene: 3315-61-5 / Bis(methoxycarbonyl)carbene: 15274-66-5

- <sup>1)</sup> Zusammenfassungen: <sup>1a)</sup> V. A. Nikolaev, I. K. Korobitsyna, *Mendelev Chem. J. (Engl. Transl.)* **24** (1979) 88. — <sup>1b)</sup> W. Ando, *Acc. Chem. Res.* **10** (1977) 179. — <sup>1c)</sup> W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Kap. 11, Academic Press, New York 1971.
- <sup>2)</sup> G. A. Olah, H. Doggweiler, J. D. Felberg, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 2116.
- <sup>3)</sup> H. Iwamura, Y. Imahashi, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1401; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **49** (1976) 1690.
- <sup>4)</sup> <sup>4a)</sup> W. Kirmse, M. Kapps, *Chem. Ber.* **101** (1968) 994. — <sup>4b)</sup> W. Ando, R. Yagihara, S. Kondo, K. Nakayama, H. Yamato, S. Nakaido, T. Migata, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 1732. — <sup>4c)</sup> W. Ando, S. Kondo, K. Nakayama, K. Ichibori, H. Kohoda, H. Yamato, I. Imai, S. Nakaido, T. Migata, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 3870.
- <sup>5)</sup> W. Kirmse, K. Kund, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1465.
- <sup>6)</sup> H. M. Frey, M. A. Voisey, *Chem. Commun.* **1966**, 454; *Trans. Faraday Soc.* **64** (1968) 954.
- <sup>7)</sup> K. Friedrich, U. Jansen, W. Kirmse, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 193.
- <sup>8)</sup> W. Kirmse, P. V. Chiem, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 197.
- <sup>9)</sup> Lit.<sup>1c)</sup>, Kap. 7, III.D.
- <sup>10)</sup> W. E. Kaufmann, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **45** (1923) 3029.
- <sup>11)</sup> R. M. Evans, L. N. Owen, *J. Chem. Soc.* **1949**, 244.
- <sup>12)</sup> W. Ando, I. Imai, T. Migata, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 3596.
- <sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> M. Jones, Jr., W. Ando, A. Kulczycki, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1967**, 1391. — <sup>13b)</sup> M. Jones, Jr., W. Ando, M. E. Hendrick, A. Kulczycki, Jr., P. M. Howley, K. F. Hummel, D. S. Malament, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 7469. — <sup>13c)</sup> W. Ando, T. Hagiwara, T. Migata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 1951.

- <sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> H. Chaimovich, R. J. Vaughan, F. H. Westheimer, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 4088. — <sup>14b)</sup> O. P. Strausz, T. Do Minh, H. E. Gunning, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1969) 1660; **91** (1969) 1261. — <sup>14c)</sup> H. Tomioka, H. Okuno, Y. Izawa, *J. Org. Chem.* **45** (1980) 5278.
- <sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> S. Julia, H. Ledon, G. Linstrumelle, *C. R. Acad. Sci.* **272** (1971) 1898. — <sup>15b)</sup> H. Ledon, G. Linstrumelle, S. Julia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 2065.
- <sup>16)</sup> Übersicht zur Bildung von Carbenen aus Oxiranen: N. R. Bertoniere, G. W. Griffin in *Organic Photochemistry* (O. Chapman, Ed.), Bd. III, S. 139, M. Dekker, New York 1973.
- <sup>17)</sup> <sup>17a)</sup> G. L. Closs, L. E. Closs, *Angew. Chem.* **74** (1962) 431; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1** (1962) 334. — <sup>17b)</sup> G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4042. — <sup>17c)</sup> R. A. Moss, *J. Org. Chem.* **30** (1965) 3261. — <sup>17d)</sup> S. Murahashi, I. Moritani, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 3631. — <sup>17e)</sup> M. Schlosser, G. Heinz, *Angew. Chem.* **81** (1969) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 760; *Chem. Ber.* **103** (1970) 3343.
- <sup>19)</sup> W. Kirmse, U. Jansen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2607.
- <sup>20)</sup> W. Kirmse, R. Lelgemann, *Chem. Ber.* **124** (1991) 1865, nachstehend.
- <sup>21)</sup> <sup>21a)</sup> R. V. Hoffman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 5940. — <sup>21b)</sup> R. V. Hoffman, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 2839. — <sup>21c)</sup> R. V. Hoffman, G. G. Orphanides, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7927. — <sup>21d)</sup> R. V. Hoffman, H. Shechter, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 7934.
- <sup>22)</sup> <sup>22a)</sup> W. Ried, K. Wagner, *Liebigs Ann. Chem.* **681** (1965) 45. — <sup>22b)</sup> M. Puza, D. Doetschmann, *Synthesis* **1971**, 481.
- <sup>23)</sup> A. Goosen, C. W. McClelland, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1978**, 646.
- <sup>24)</sup> B. Miller, *Acc. Chem. Res.* **8** (1975) 245.
- <sup>25)</sup> <sup>25a)</sup> A. O. Fitton, G. R. Ramage, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5426. — <sup>25b)</sup> B. Willhalm, A. F. Thomas, F. Gauschi, *Tetrahedron* **20** (1964) 1185.
- <sup>26)</sup> N. C. Mathur, M. S. Snow, K. M. Young, J. A. Pincock, *Tetrahedron* **41** (1985) 1509.
- <sup>27)</sup> <sup>27a)</sup> W. Kirmse, K. Loosen, H.-D. Sluma, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5935. — <sup>27b)</sup> W. Kirmse, H.-D. Sluma, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 763.
- <sup>28)</sup> W. Kirmse, *Liebigs Ann. Chem.* **666** (1963) 9.
- <sup>29)</sup> D. Bethell, A. R. Newall, D. Whittaker, *J. Chem. Soc. B*, **1971**, 23.
- <sup>30)</sup> <sup>30a)</sup> K. B. Eisenthal, N. J. Turro, M. Aikawa, J. A. Butcher, Jr., C. Du Puy, G. Hefferon, W. Hetherington, G. M. Korenowski, M. J. McAuliffe, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 6563. — <sup>30b)</sup> D. Griller, A. S. Nazran, J. C. Scaiano, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 198.
- <sup>31)</sup> Hinweise auf amphiphiles Verhalten gegenüber OH-Gruppen ergeben sich auch aus intra/intermolekularen Konkurrenzreaktionen von 2-(Hydroxyalkyl)phenylcarbenen: W. Kirmse, K. Kund, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 2325.
- <sup>32)</sup> C. R. Noller, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **III** (1955) 835.
- <sup>33)</sup> J. S. Allen, H. Hibbert, *J. Am. Chem. Soc.* **56** (1934) 1398.
- <sup>34)</sup> M. H. Palomaa, T. A. Siitonen, *Chem. Ber.* **63** (1930) 3117.
- <sup>35)</sup> M. Regitz, *Chem. Ber.* **99** (1966) 3128.
- <sup>36)</sup> <sup>36a)</sup> G. L. Closs, R. A. Moss, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 4042. — <sup>36b)</sup> A. Jonczyk, J. Wlostowska, *Synth. Commun.* **8** (1978) 569. — <sup>36c)</sup> X. Creary, *Org. Synth.* **64** (1986) 207.
- <sup>37)</sup> J. von Braun, *Chem. Ber.* **43** (1910) 1350.
- <sup>38)</sup> R. L. Letsinger, D. F. Pollart, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 6079.
- <sup>39)</sup> E. M. van Duzee, H. Adkins, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 147.
- <sup>40)</sup> D. J. Reiff, H. O. House, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **IV** (1963) 860.
- <sup>41)</sup> D. Vorländer, C. Siebert, *Liebigs Ann. Chem.* **341** (1905) 15.
- <sup>42)</sup> M. Doyle, J. Griffin, *Organometallics* **3** (1984) 53.
- <sup>43)</sup> W. Kirmse, L. Horner, H. Hoffmann, *Liebigs Ann. Chem.* **614** (1958) 19.
- <sup>44)</sup> H. Ley, F. Rinke, *Chem. Ber.* **56** (1923) 771.
- <sup>45)</sup> R. C. Cookson, S. R. Wallis, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 1245.
- <sup>46)</sup> J. F. Voza, *J. Org. Chem.* **24** (1959) 720.
- <sup>47)</sup> S. Murahashi, I. Moritani, *Tetrahedron* **23** (1967) 3631.
- <sup>48)</sup> R. E. Buckles, G. M. Matlack, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **IV** (1963) 914.
- <sup>49)</sup> A. Schönberg, W. J. Awad, N. Latif, *J. Chem. Soc.* **1951**, 1368.
- <sup>50)</sup> H. Staudinger, O. Kupfer, *Chem. Ber.* **44** (1911) 2197.
- <sup>51)</sup> C. Graebe, H. Stindt, *Liebigs Ann. Chem.* **291** (1896) 1.
- <sup>52)</sup> Y. Yamamoto, J. Oda, Y. Inoue, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 2411.
- <sup>53)</sup> C. Degrand, P.-L. Compagnon, F. Gasquez, G. Belot, *Electrochim. Acta* **29** (1984) 625.
- <sup>54)</sup> H. France, P. Maitland, S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1937**, 1739.

- <sup>55)</sup> Zur Belichtung von **16c** in Methanol und den Folgereaktionen von **19c** vgl. H. Tomioka, H. Nakamura, Y. Izawa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1070.
- <sup>56)</sup> E. A. Werner, *J. Chem. Soc.* **115** (1919) 1093.
- <sup>57)</sup> G. Maas, C. Hummel, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3679.
- <sup>58)</sup> G. Dana, J.-P. Girault, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1972**, 1650.
- <sup>59)</sup> L. v. Wissel, B. Tollens, *Liebigs Ann. Chem.* **272** (1893) 291.
- <sup>60)</sup> A. Scretti, *Tetrahedron* **41** (1985) 5141.
- <sup>61)</sup> M. Jones, A. M. Harrison, K. R. Rettig, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 7462.
- <sup>62)</sup> F. G. Bordwell, K. M. Wellman, *J. Org. Chem.* **28** (1963) 2544.
- <sup>63)</sup> <sup>63a)</sup> H. Hart, S. K. Ramaswami, R. Willer, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 1. — <sup>63b)</sup> V. P. Vitullo, M. J. Cashen, J. N. Marx, L. J. Caudie, J. R. Fritz, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1205.

[51/91]