

Fragmentierung cyclischer Carboxonium-Ionen, III¹⁾

1,3-Dioxepan-4-ylum-Ionen, Schlüssel zur Synthese von Tetrahydrofuran-3-carbaldehyden

Hans-Dieter Scharf* und Herbert Frauenrath

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

Eingegangen am 6. Oktober 1978

Die Bildung von 1,3-Dioxepan-4-ylum-Ionen (**3**) gelingt durch Protonierung von 4,5-Dihydro-1,3-dioxepinen (**2**). Diese sind durch π -Bindungsisomerisierung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen (**1**) unter basischen Bedingungen zugänglich. Thermische Fragmentierung von **3** unter nachfolgender Recyclisierung führt zu substituierten Tetrahydrofuran-3-carbaldehyden (**5**) im präparativen Maßstab. — Der Mechanismus dieser Reaktion wird verglichen mit dem der ringhomologen 1,3-Dioxolan-4-ylum-Ionen (**6**), die unter vergleichbaren Bedingungen Furanderivate ergeben¹⁾.

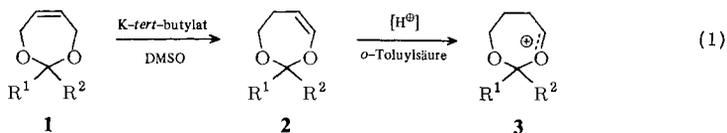
Fragmentation of Cyclic Carboxonium Ions, III¹⁾

1,3-Dioxepan-4-ylum Ions, a Key for the Synthesis of Tetrahydrofuran-3-carbaldehydes

The formation of 1,3-dioxepane-4-ylum ions (**3**) is achieved by protonation of 4,5-dihydro-1,3-dioxepines (**2**). These are prepared by π -bond isomerization of 4,7-dihydro-1,3-dioxepines (**1**) under basic conditions. Thermal fragmentation of **3** and subsequent recyclization lead to substituted tetrahydrofuran-3-carbaldehydes (**5**) in a preparative scale. — The mechanism of this reaction is related to that of the ring-homologue 1,3-dioxolane-4-ylum ions (**6**), which give under comparable conditions furan derivatives¹⁾.

Kürzlich berichteten wir¹⁾ über die Fragmentierung und das chemische Verhalten von 1,3-Dioxolan-4-ylum-Ionen und die daraus abgeleitete Methode zur Synthese von Furanderivaten.

Der diesen Reaktionen zugrunde liegende Mechanismus ließ die Frage offen, inwieweit bei ringhomologen Carboxonium-Ionen ein korrespondierender Reaktionsverlauf zu erwarten und das entdeckte Syntheseprinzip zu verallgemeinern ist. Zu diesem Zweck haben wir in der vorliegenden Arbeit die Chemie der 1,3-Dioxepan-4-ylum-Ionen (**3**) untersucht, die wir auf Weg (1) erzeugt haben.



4,7-Dihydro-1,3-dioxepine (**1**) (Tab. 1) sind leicht zugängliche Acetale²⁻⁹⁾, deren Darstellung aus *cis*-2-Buten-1,4-diol und einem entsprechenden Aldehyd bzw. Keton entweder durch

protonenkatalysierte Acetalisierung unter azeotroper Entfernung des entstehenden Reaktionswassers¹⁰⁾ (Methode A) oder durch Herstellung der Diethylacetale mit Orthoameisensäuretriethylester und gleichzeitiger Umacetalisierung mit *cis*-2-Buten-1,4-diol in Gegenwart eines sauren Ionenaustauschers^{9, 11)} (Methode B) ohne Mühe gelingt.

Tab. 1. 4,7-Dihydro-1,3-dioxepine (**1**)^{12, 13)} und 4,5-Dihydro-1,3-dioxepine (**2**)

1 bzw. 2	Ausgangsaldehyd bzw. -keton	R ¹	R ²	Ausb. (%) 1		Lit.	Ausb. (%) 2	Lit.
				Meth. A	Meth. B			
a	Formaldehyd	H	H	72	—	8)	51	
b	Acetaldehyd	H	CH ₃	77	—	8)	65	14)
c	Benzaldehyd	H	C ₆ H ₅	65	83	8)	58	14)
d	Anisaldehyd	H	C ₆ H ₄ OCH ₃ (- <i>p</i>)	5	76		67	
e	Aceton	CH ₃	CH ₃	66	72	8, 9)	60	
f	Methylethylketon	CH ₃	C ₂ H ₅	20	86	8)	66	
g	Acetophenon	CH ₃	C ₆ H ₅	3	65	8, 9)	72	
h	Cyclohexanon	—[CH ₂] ₅ —		95	—	8)	72	14)

Die Doppelbindungsisomerisierung von **1** unter Bildung von **2** (Tab. 1) gelingt mit *K-tert*-butylat in Dimethylsulfoxid (DMSO).

Bereits *Vu Moc Thuy* und *Normant*¹⁴⁾ untersuchten ähnliche Isomerisierungen von **1** zu **2**. Obwohl die Autoren die bereits von *Prosser*¹⁵⁾ gemachten Erfahrungen bestätigten, daß bei solchen Reaktionen der Grad der Isomerisierung eine Funktion der Basenkonzentration ist, verwandten sie nur geringere molare Mengen *K-tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol.

Unserer Erfahrung^{16, 17)} nach vollzieht sich die Doppelbindungsisomerisierung problemlos, wenn man **1** mit einem geringfügigen molaren Überschuß an *K-tert*-butylat in DMSO behandelt, das für basenkatalysierte Reaktionen ein sehr gut geeignetes Lösungsmittel ist¹⁸⁾.

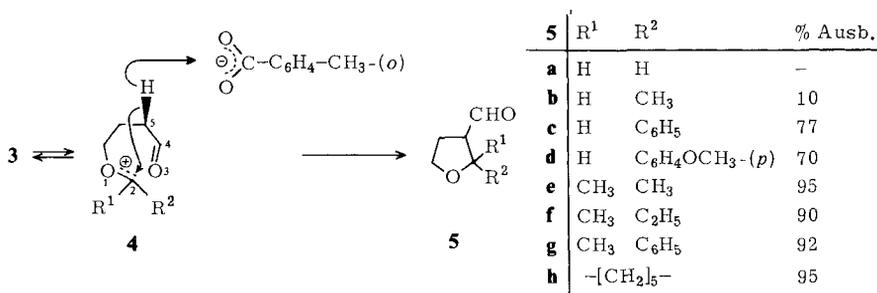
Den Mechanismus basenkatalysierter π -Bindungsisomerisierungen mit *K-tert*-butylat in DMSO haben *Schriesheim* et al.^{19, 20)} eingehend untersucht. Sie fanden, daß es sich um intramolekulare, prototrope Wasserstoffverschiebungen handelt.

Einige 4,5-Dihydro-1,3-dioxepine **2** sind in Abhängigkeit von den Substituenten R¹ und R² z. T. gegenüber Protonen recht stabil, andere dagegen extrem säureempfindlich (siehe Text), so daß häufig bei wiederholter Destillation durch eingeschleppte Säurespuren bereits Umlagerung zu **5** eintritt, und man nur noch den entsprechenden Tetrahydrofuran-3-carbaldehyd **5** findet. Zur Reindarstellung von **2** ist deshalb unbedingt auf Säurefreiheit zu achten.

Bildung und Fragmentierung von **3**

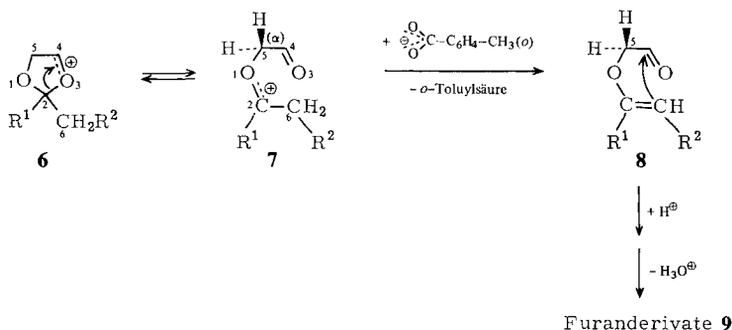
Die Protonierung von **2** unter Bildung von **3** und dessen gleichzeitige Fragmentierung zu **4** gelingt analog unserem Verfahren in Lit.¹⁾ durch Zutropfen von **2** zu einer katalytischen Menge *o*-Toluylsäure bei Temperaturen zwischen 150 und 200 °C. Man erhält in guten bis sehr guten Ausbeuten 2-substituierte Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde (**5**)²¹⁾. Die Ausbeute unter den angewandten Bedingungen ist um so höher, je stärker das Carboxonium-Ion in **4** durch die Substituenten R¹ und/oder R² stabilisiert wird. Ist R¹ oder R² = H, dann ist die Fragmentierung **3** → **4** erschwert, so daß man drastischere Bedingungen anwenden muß. Für R¹ = R² = H (**2a**) konnte auch im Autoklaven bei 200 °C keine Fragmentierung zu **4** erzwungen werden. Das Ausgangsolefin ließ sich unverändert zurückgewinnen.

Wir haben beobachtet, daß die Umlagerung von **2b** stereospezifisch zu *cis*-**5b** abläuft, wenn man **2b** mit katalytischen Mengen Trifluoressigsäure bei Raumtemperatur rührt. Darüber werden wir gesondert berichten.



Diskussion

Die eingangs aufgeworfene Frage der Homologisierung des Reaktionsprinzips in Lit.¹⁾ erfordert eine vergleichende Betrachtung der hier aufgezeigten Ergebnisse und der bei den ringhomologen 2,2-Dialkyl-1,3-dioxolan-4-ylum-Ionen¹⁾ erhaltenen Resultate.



Während die konjugierte Base der *o*-Toluylsäure das fragmentierte homologe Carboxonium-Ion **7** an der CH₂-Gruppe¹⁾ (Position 6) zu dem Enoether **8** deprotoniert, weil offensichtlich die Acidität in 5-Position wegen der benachbarten Etherfunktion herabgesetzt ist, deprotoniert die gleiche konjugierte Base bei dem ringhomologen Carboxonium-Ion **4** offenbar bevorzugt die α -Stellung (Position 5) zur Aldehydgruppierung mit nachfolgendem Ringschluß zum Tetrahydrofuran-3-carbaldehyd (**5**), da im Gegensatz zu **7** die Acidität der 5-Position in **4** nicht durch eine Sauerstoff-Nachbargruppe herabgesetzt ist. Die Substituentenabhängigkeit der Fragmentierung **6** \rightleftharpoons **7**, bzw. **3** \rightleftharpoons **4** von R¹ bzw. R² läuft bei beiden Systemen parallel.

Vu Moc Thuy und *Normant*¹⁴⁾ erwähnen die Bildung von **5d** aus **2d** ohne Angabe der Produkteigenschaft sowie der experimentellen Details. Aus den mechanistischen Formulierungen ist zu entnehmen, daß das zugrunde liegende allgemeine Reaktionsprinzip übersehen wurde.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die freundliche Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — ¹H-NMR-Spektren: Gerät T-60 der Fa. Varian, TMS innerer Standard. — IR-Spektren: Gerät Perkin-Elmer 221.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4,7-Dihydro-1,3-dioxepine **1**

Methode A¹⁰⁾: Jeweils 1 mol der entsprechenden Carbonylkomponente (Tab. 1), 96,9 g (1.10 mol) *cis*-2-Buten-1,4-diol und 3.0 g *p*-Toluolsulfonsäure werden in 300 ml Benzol²²⁾ solange am Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt, bis kein Wasser mehr abgeschieden wird. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wird die klare Lösung zweimal mit 100 ml 10proz. Kaliumcarbonatlösung gewaschen²³⁾ und dann über Kaliumcarbonat getrocknet. Anschließend wird das Lösungsmittel je nach Siedepunkt des betreffenden **1** entweder bei Normaldruck oder i. Wasserstrahlvak. abdestilliert. Die Reinigung der Rohprodukte erfolgt durch Destillation entweder bei Normaldruck oder i. Wasserstrahl- bzw. Ölpumpenvak.

Methode B⁹⁾: Zu 1 mol der jeweiligen Carbonylkomponente (Tab. 1) gibt man 96,9 g (1.10 mol) *cis*-2-Buten-1,4-diol und 2.0 g sauren Ionenaustauscher¹³⁾, läßt innerhalb von 0.5 h bei Raumtemp. 163 g (1.10 mol) Orthoameisensäure-triethylester zutropfen und erhitzt die klare Lösung unter Rühren 3 h auf 50°C. Anschließend kühlt man auf Raumtemp., filtriert den Ionenaustauscher ab und engt die Lösung je nach Siedepunkt von **1** entweder bei Normaldruck oder i. Wasserstrahlvak. so weit als möglich ein. Das so erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt.

4,7-Dihydro-1,3-dioxepin (1a)²⁴⁾: Ausb. 72.3 g (72%) (Methode A²³⁾), farblose Flüssigkeit, Sdp. 127'–128°C/760 Torr, 67.5–69°C/100 Torr (Lit.^{2, 3)} 127°C/760 Torr), $n_D^{20} = 1.4560$ (Lit.²⁾ $n_D^{20} = 1.4570$, Lit.³⁾ $n_D^{25} = 1.4540$. — IR (kapillar)²⁵⁾: 3030 (C–H olef.), 2970 (Schulter), 2940, 2880, 2850, 2785, 2760 cm⁻¹ (Schulter) (C–H). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.67$ (t, *J* = 2 Hz; 2H, Olefin-H), 4.82 (s; 2H, OCH₂O), 4.22 (d, *J* = 2 Hz; 4H, 2 OCH₂C=C).

C₅H₈O₂ (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.92 H 8.28

2-Methyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin (1b): Ausb. 87.9 g (77%) (Meth. A), farblose Flüssigkeit, Sdp. 137'–138.5°C/760 Torr (Lit.⁸⁾ 135°C/760 Torr), $n_D^{20} = 1.4483$. — IR (kapillar): 3065, 3030 (C–H olef.), 2985, 2940, 2885, 2860, 2845 (Schulter), 2820 cm⁻¹ (Schulter) (C–H). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.67$ (t; 2H, Olefin-H), 4.97 (q, *J* = 5 Hz; 1H, OCHRO), 4.6–3.82 (m; 4H, 2 OCH₂C=C), 1.27 (d, *J* = 5 Hz; 3H, CH₃).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 63.10 H 8.81

2-Phenyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin (1c): Ausb. 114.5 g (65%) (Meth. A), 146.3 g (83%) (Meth. B), farblose Flüssigkeit, Sdp. 128–130°C/15 Torr, 67–68°C/0.001 Torr (Lit.⁶⁾ 77°C/0.3 Torr), $n_D^{20} = 1.5415$ (Lit.⁶⁾ $n_D^{30} = 1.5378$ –82). — IR (kapillar): 3105, 3090, 3060, 3030, 3010 (Schulter), (Ar–H und C–H olef.), 2970, 2940, 2900, 2855, 2810 cm⁻¹ (Schulter) (C–H). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.73$ –7.0 (m; 5H, Ar-H), 5.77 (s; 1H, OCHRO), 5.6 (m; 2H, Olefin-H), 4.6–3.8 (m; 4H, 2 OCH₂C=C).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.94 H 6.91

2-(4-Methoxyphenyl)-4,7-dihydro-1,3-dioxepin (1d): Ausb. 10.3 g (5%) (Meth. A), 156.7 g (76%) (Meth. B), farbloses Öl, Sdp. 92.5–93°C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.5405$. — IR (CHCl₃): 3130, 3105, 3070, 3035 (Schulter), 3015 (Ar–H und C–H olef.), 2980 (Schulter), 2955 (Schulter), 2940, 2900, 2860, 2840 (C–H), 1620 (Schulter), 1615, 1585, 1515, 1505 cm⁻¹ (Schulter) (Aromat). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.63$ –7.2 und 7.07'–6.67 (m; 4H, Ar-H), 5.75 (s; 1H, OCHRO), 5.63 (m; 2H, Olefin-H), 4.55–3.9 (m; 4H, 2 OCH₂C=C), 3.63 (s; 3H, OCH₃).

C₁₂H₁₄O₃ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 69.81 H 6.90

2,2-Dimethyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin (1e): Ausb. 84.6 g (66%) (Meth. A), 92.3 g (72%) (Meth. B), farblose Flüssigkeit, Sdp. 40–41°C/12 Torr (Lit.⁵⁾ 100°C/193 Torr), $n_D^{20} = 1.4463$ (Lit.⁵⁾ $n_D^{25} = 1.4454$. — IR (kapillar): 3070, 3030 (C–H olef.), 2995, 2940, 2900, 2860 cm⁻¹ (C–H). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.6$ (t; *J* = 1.5 Hz; 2H, Olefin-H), 4.19 (d, *J* = 1.5 Hz; 4H, 2 OCH₂C=C), 1.38 (s; 6H, 2 CH₃).

C₇H₁₂O₂ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.53 H 9.52

2-Ethyl-2-methyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin (1f): Ausb. 28.4 g (20%) (Meth. A), 122.3 g (86%) (Meth. B), Sdp. 59–60°C/15 Torr (Lit.⁴⁾ 101°C/89 Torr), $n_D^{20} = 1.4508$. – IR (kapillar): 3070, 3030 (C–H olef.), 2990 (Schulter), 2975, 2940, 2900, 2880, 2860 cm^{-1} (C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.6$ (t, $J = 1.5$ Hz; 2H, Olefin-H), 4.17 (d, $J = 1.5$ Hz; 4H, 2 OCH₂C=C), 1.72 (q, $J = 8$ Hz; CH₂CH₃), 1.28 (s; 3H, CH₃), 0.88 (t, $J = 8$ Hz; 3H, CH₂CH₃).

C₈H₁₄O₂ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.56 H 9.98

2-Methyl-2-phenyl-4,7-dihydro-1,3-dioxepin (1g): Ausb. 5.7 g (3%) (Meth. A), 123.7 g (65%) (Meth. B), Sdp. 70.5–72°C/0.5 Torr (Lit.⁹⁾ 82–83°C/1 Torr), $n_D^{20} = 1.5302$. – IR (kapillar): 3105, 3090, 3060, 3030 (Ar–H und C–H olef.), 2985, 2940, 2900, 2860 cm^{-1} (C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.73$ –7.17 (m; 5H, Ar–H), 5.63 (t; 2H, Olefin-H), 4.6–3.88 (m; 4H, 2 OCH₂C=C), 1.6 (s; 3H, CH₃).

C₁₂H₁₄O₂ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.71 H 7.56

7,12-Dioxaspiro[5,6]dodec-9-en (1h): Ausb. 159.8 g (95%) (Meth. A), Sdp. 98–100°C/12 Torr (Lit.²⁾ 94°C/10 Torr), $n_D^{20} = 1.4873$ (Lit.²⁾ $n_D^{20} = 1.4876$). – IR (kapillar): 3070, 3030 (C–H olef.), 2980 (Schulter), 2940, 2900 (Schulter), 2860 cm^{-1} (C–H). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 5.62$ (t, $J = 1.5$ Hz; 2H, Olefin-H), 4.2 (d, $J = 1.5$ Hz; 4H, 2 OCH₂C=C), 2.5–0.67 (m; 10H, Cyclohexan-H).

C₁₀H₁₆O₂ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.45 H 9.65

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der 4,5-Dihydro-1,3-dioxepine 2: Zu einer Aufschlammung von 67.3 g (0.6 mol) K-*tert*-butylat in 300 ml absol. DMSO läßt man innerhalb 1 h 0.5 mol des jeweiligen 4,7-Dihydro-1,3-dioxepins I tropfen. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird unter Rühren 48 h auf 80°C erhitzt. Man läßt dann auf Raumtemp. abkühlen und gießt danach das dunkelbraune Reaktionsgemisch unter Rühren in 500 ml Eiswasser. Die wäßrige Phase wird zunächst mit 500 ml, dann mehrfach mit jeweils 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten Etherphasen werden dreimal mit 200 ml gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und mit Kaliumcarbonat getrocknet. Das Lösungsmittel wird entweder bei Normaldruck oder im Rotationsverdampfer i. Wasserstrahlvak. abdestilliert und das Rohprodukt destilliert.

4,5-Dihydro-1,3-dioxepin (2a): Ausb. 25.5 g (51%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 121.5–122°C/760 Torr, $n_D^{20} = 1.4512$. – IR (kapillar): 3065 (Schulter), 3040 (C–H olef.), 2990, 2960, 2935, 2910, 2870, 2825, 2800 (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.5$ –6.23 (m; 1H, OCH=C), 4.83 und 5.05–4.67 (s und m; 3H, OCH₂O und OC=CH), 3.62 (t; 2H, OCH₂C), 2.43–2.1 (m; 2H, OCCH₂C=C).

C₅H₈O₂ (100.1) Ber. C 59.98 H 8.05 Gef. C 59.90 H 8.32

2-Methyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (2b): Ausb. 37.1 g (65%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 126.5 bis 127.5°C/760 Torr (Lit.¹⁴⁾ 76°C/135 Torr), $n_D^{20} = 1.4438$ (Lit.¹⁴⁾ $n_D^{22} = 1.4431$). – IR (kapillar): 3065 (Schulter), 3045 (C–H olef.), 2995, 2960, 2940, 2925, 2875, 2830 (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.42$ –6.17 (m; 1H, OCH=C), 5.0–4.45 (m und q, $J = 5$ Hz; 2H, OC=CH und OCHRO), 4.27–3.87 und 3.5–3.0 (m; 2H, OCH₂C), 2.57–1.83 (m; 2H, OCCH₂C=C), 1.38 (d, $J = 5$ Hz; 3H, CH₃).

C₆H₁₀O₂ (114.1) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 63.03 H 8.91

2-Phenyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (2c): Ausb. 51.1 g (58%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 63–64.5°C/0.001 Torr (Lit.¹⁴⁾ 82–84°C/0.1 Torr), $n_D^{20} = 1.5470$ (Lit.¹⁴⁾ $n_D^{22} = 1.540$). – IR (kapillar): 3095, 3065, 3040 (Ar–H und C–H olef.), 2960, 2925, 2890 (Schulter), 2865, 2830 (C–H), 1655 (Schulter), 1645, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.65$ –6.95 (m; 5H, Ar–H), 6.53–6.3 (m; 1H, OCH=C), 5.32 (s; 1H, OCHRO), 5.07–4.67 (m; 1H, OC=CH), 4.33–3.93 und 3.56–3.07 (m; 2H, OCH₂CC=C), 2.83–1.73 (m; 2H, OCCH₂C=C).

C₁₁H₁₂O₂ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.94 H 6.90

2-(4-Methoxyphenyl)-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (2d): Ausb. 69.3 g (67%), farbloses Öl, Sdp. 86 – 87 °C/0.01 Torr, $n_D^{20} = 1.5600$. – IR (kapillar): 3105, 3070, 3045, 3010 (Ar–H und C–H olef.), 2960, 2935, 2890, 2870, 2840 (C–H), 1655 (Schulter), 1645, 1635 (Schulter) (C=C), 1615 (Schulter), 1610, 1585, 1515, 1505 cm^{-1} (Schulter) (Aromat). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.57-7.23$ und $6.93-6.6$ (m; 4H, Ar–H), $6.5-6.28$ (m; 1H, OCH=C), 5.27 (s; 1H, OCHRO), $5.0-4.67$ (m; 1H, OC=CH), $4.3-3.87$ und $3.3-3.03$ (m; 2H, $\text{OCH}_2\text{CC}=\text{C}$), 3.53 (s; 3H, OCH_3), $2.75-1.67$ (m; 2H, $\text{OCCH}_2\text{C}=\text{C}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 69.78 H 6.95

2,2-Dimethyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (2e): Ausb. 38.5 g (60%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 33 – 34 °C/12 Torr, $n_D^{20} = 1.4440$. – IR (kapillar): 3070 (Schulter), 3040 (C–H olef.), 2995, 2950, 2895, 2835 (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.16-5.97$ (m; 1H, OCH=C), $5.05-4.72$ (m; 1H, OC=CH), $4.03-3.75$ (m; 2H, $\text{OCH}_2\text{CC}=\text{C}$), $2.48-2.12$ (m; 2H, $\text{OCCH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.47 (s; 6H, 2CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.52 H 9.59

2-Ethyl-2-methyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (2f): Ausb. 46.9 g (66%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 53.5 – 55 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4475$. – IR (kapillar): 3070 (Schulter), 3040 (C–H olef.), 2990 (Schulter), 2975, 2945, 2890, 2835 (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.1-5.83$ (m; 1H, OCH=C), $4.87-4.57$ (m; 1H, OC=CH), 3.78 (t; 2H, $\text{OCH}_2\text{CC}=\text{C}$), $2.37-2.01$ (m; 2H, $\text{OCCH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.68 (q, $J = 8\text{Hz}$; 2H, CH_2CH_3), 1.3 (s; 3H, $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{RO}$), 0.87 (t, $J = 8\text{Hz}$; CH_2CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.54 H 9.95

2-Methyl-2-phenyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin (2g): Ausb. 68.0 g (72%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 57.5 – 58.5 °C/0.001 Torr, $n_D^{20} = 1.5295$. – IR (kapillar): 3105, 3090, 3065, 3040 (Ar–H und C–H olef.), 2990, 2950, 2940 (Schulter), 2895, 2860 (Schulter), 2830 (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.67-7.05$ (m; 5H, Ar–H), $6.27-6.05$ (m; 1H, OCH=C), $4.97-4.6$ (m; 1H, OC=CH), $4.0-3.7$ (m; 2H, $\text{OCH}_2\text{CC}=\text{C}$), $2.47-2.03$ (m; 2H, $\text{OCCH}_2\text{C}=\text{C}$), 1.63 (s; 3H, $\text{OC}(\text{CH}_3)\text{RO}$).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.74 H 7.65

7,12-Dioxaspiro[5,6]dodec-8-en (2h): Ausb. 60.6 g (72%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 95.5 – 96 °C/15 Torr (Lit.¹⁴) 76 – 76.5 °C/8 Torr, $n_D^{20} = 1.4843$ (Lit.¹⁴) $n_D^{22} = 1.4848$. – IR (kapillar): 3070 (Schulter), 3040 (C–H olef.), 2940, 2895, 2860, 2830 (C–H), 1655 (Schulter), 1650, 1635 cm^{-1} (Schulter) (C=C). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.12-5.87$ (m; 1H, OCH=C), $4.95-4.58$ (m; 1H, OC=CH), $4.0-3.67$ (m; 2H, $\text{OCH}_2\text{CC}=\text{C}$), $2.42-2.05$ (m; 2H, $\text{OCCH}_2\text{C}=\text{C}$), $1.92-0.8$ (m; 10H, Cyclohexan-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.38 H 9.68

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Darstellung der Tetrahydrofuran-3-carbaldehyde 5: 0.25 mol des jeweiligen 4,5-Dihydro-1,3-dioxepins **2** werden mit 3.0 g *o*-Toluylsäure versetzt und 3 h unter Rühren auf 150 °C²⁶) erhitzt. Anschließend destilliert man die entsprechenden Aldehyde **5** direkt aus dem Rohgemisch ab, die dann durch erneute fraktionierte Destillation gereinigt werden.

*cis- und trans-2-Methyltetrahydrofuran-3-carbaldehyd (5b)*²⁷⁾: Ausb. 2.9 g (10%), farblose Flüssigkeit. Die *cis-trans*-Isomeren (1:1) lassen sich destillativ mit einer Drehbandkolonne trennen.

cis: farblose Flüssigkeit, Sdp. 82 – 83 °C/100 Torr, $n_D^{20} = 1.4425$. – IR (kapillar): 2980, 2960, 2870, 2815 (Schulter), 2715 (C–H), 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.68$ (d; 1H, CHO), $4.2-3.47$ (m; 3H, OCH_2 und OCHR), $3.2-2.6$ (m; 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), $2.6-1.67$ (m; 2H, OCCH_2), 1.27 (d; 3H, CH_3).

trans: farblose Flüssigkeit, Sdp. 79 – 80 °C/100 Torr, $n_D^{20} = 1.4450$. – IR (kapillar): 2975, 2935, 2870, 2810 (Schulter), 2725 (C–H), 1725 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.64$ (d; 1H, CHO), $4.38-3.55$ (m; 3H, OCH_2 und OCHR), $2.98-1.72$ (m; 3H, OCCH_2 und $\text{CHC}=\text{O}$), 1.33 (d; 3H, CH_3).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ (114.1) Ber. C 63.14 H 8.83 Gef. C 63.10 H 8.80

cis- und *trans*-2-Phenyltetrahydrofuran-3-carbaldehyd (**5c**): Ausb. 33.9 g (77%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 81–81.5 °C/0.001 Torr, $n_D^{20} = 1.5395$. — IR (kapillar): 3105, 3085, 3060, 3030 (Ar–H), 2980, 2950, 2870, 2830 (Schulter), 2725 (C–H), 1720 (C=O), 1600, 1490, 1450 cm^{-1} (Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.68$ und 9.03 (2m; 1H, CHO *trans* und *cis*), 7.6 – 6.97 (m; 5H, Ar–H), 5.22 – 4.98 (m; 1H, OCH), 4.33 – 3.63 (m; 2H, OCH_2), 3.23 – 2.73 (m; 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 2.47 – 1.92 (m; 2H, OCCH_2).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.93 H 6.90

cis- und *trans*-2-(4-Methoxyphenyl)tetrahydrofuran-3-carbaldehyd (**5d**): Ausb. 36.1 g (70%), farbloses Öl, Sdp. 114–116/0.001 Torr, $n_D^{20} = 1.5498$. — IR (CHCl_3): 3070, 3035 (Ar–H), 3000, 2980 (Schulter), 2960, 2940, 2875, 2840 (Schulter), 2720 (C–H), 1720 (C=O), 1610, 1585, 1515 cm^{-1} (Aromat). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.73$ und 9.13 (m; 1H, CHO *cis* und *trans*), 7.5 – 6.7 (m; 4H, Ar–H), 5.17 – 4.93 (m; 1H, OCHArC), 4.37 – 3.62 (m; 2H, OCH_2), 3.77 (s; 3H, OCH_3), 3.27 – 2.0 (m; 3H, $\text{OCCHC}=\text{O}$ und OCCH_2).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (206.2) Ber. C 69.89 H 6.84 Gef. C 69.81 H 6.90

2,2-Dimethyltetrahydrofuran-3-carbaldehyd (**5e**): Ausb. 30.4 g (95%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 58.5–60 °C/12 Torr, $n_D^{20} = 1.4418$. — IR (kapillar): 2975, 2935, 2880, 2825 (Schulter), 2725 (C–H), 1720 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.73$ – 9.53 (m; 1H, CHO), 4.1 – 3.73 (m; 2H, OCH_2), 2.92 – 1.93 (m; 3H, OCCH_2 und $\text{CHC}=\text{O}$), 1.37 und 1.18 (2s; 6H, 2CH_3).

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$ (128.2) Ber. C 65.60 H 9.44 Gef. C 65.53 H 9.60

(*E*)- und (*Z*)-2-Ethyl-2-methyltetrahydrofuran-3-carbaldehyd (**5f**): Ausb. 32.0 g (90%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 75–76.5 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4490$. — IR (kapillar): 2980, 2940, 2880, 2820 (Schulter), 2730 (C–H), 1720 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.68$ – 9.53 (m; 1H, CHO *E* und *Z*), 4.23 – 3.58 (m; 2H, OCH_2), 2.98 – 0.72 (m; 11H, OCCH_2 , CH_2CH_3 , CH_3 , $\text{CHC}=\text{O}$).

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2$ (142.2) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 67.50 H 9.95

(*E*)- und (*Z*)-2-Methyl-2-phenyltetrahydrofuran-3-carbaldehyd (**5g**): Ausb. 43.7 g (92%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 88–90 °C/0.5 Torr, $n_D^{20} = 1.5410$. — IR (kapillar): 3105, 3090, 3060, 3025 (Ar–H), 2980, 2940, 2880, 2825, 2725 (C–H), 1720 (C=O), 1600, 1495, 1445 cm^{-1} (Ar–H). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.7$ und 8.87 (2d; 1H, CHO *E* und *Z*), 7.65 – 6.93 (m; 5H, Ar–H), 4.23 – 3.57 (m; 2H, OCH_2), 3.2 – 2.7 (m; 1H, $\text{CHC}=\text{O}$), 2.5 – 1.7 (m; 2H, OCCH_2), 1.53 und 1.42 (2s; 3H, CH_3 *E* und *Z*).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (190.2) Ber. C 75.76 H 7.42 Gef. C 75.69 H 7.47

1-Oxaspiro[4,5]decan-4-carbaldehyd (**5h**): Ausb. 39.9 g (95%), farblose Flüssigkeit, Sdp. 122.5–123.5 °C/15 Torr, $n_D^{20} = 1.4840$. — IR (kapillar): 2980, 2960, 2900, 2865, 2830, 2720 (C–H), 1720 cm^{-1} (C=O). — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.82$ – 9.67 (m; 1H, CHO), 4.23 – 3.6 (m; 2H, OCH_2), 2.87 – 1.93 (m; 3H, OCCH_2 und $\text{CHC}=\text{O}$), 1.93 – 0.73 (m; 10H, Cyclohexan-H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (168.2) Ber. C 71.39 H 9.59 Gef. C 71.42 H 9.66

Literatur

11. Mitteil.: H.-D. Scharf und E. Wolters, Chem. Ber. **111**, 639 (1978).
12. K. C. Brannock und G. R. Lappin, J. Org. Chem. **21**, 1366 (1956).
13. D. B. Pattison, J. Org. Chem. **22**, 662 (1957).
14. Dow Chemical Co. (Erf. G. B. Sterling, E. J. Watson und C. E. Pawlowski), US-Pat. 3 116 298 (31. Dez. 1963) [Chem. Abstr. **60**, 6856g (1964)].
15. Dow Chemical Co. (Erf. R. F. Monroe), US-Pat. 3 240 702 (15. März 1966) [Chem. Abstr. **64**, 1399c (1966)].
16. Union Carbide Corp. (Erf. S. W. Tinsley, Jr. und D. L. MacPeck), US-Pat. 3 337 587 (22. Aug. 1967) [Chem. Abstr. **67**, 82 226y (1967)].
17. F. Mutterer, J.-M. Morgen, J.-M. Biedermann, J.-P. Fleury und F. Weiss, Bull. Soc. Chim. Fr. **1969**, 4478.

- ⁸⁾ J. Soulier, M. Farines, A. Bonafos-Bastouill und A. Laguerre, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 1763, und die dort zitierte Literatur.
- ⁹⁾ Vu Moc Thuy und P. Maitte, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 2558.
- ¹⁰⁾ Autorenkollektiv, Organikum, S. 431, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.
- ¹¹⁾ Verwendet wurde der stark saure Kationenaustauscher Lewatit SC 104H, ein Geschenk der Fa. Bayer AG, Leverkusen.
- ¹²⁾ Die in Lit.⁸⁾ beschriebene Darstellung von **1g** nach Methode A (Ausb. 51%) konnte von uns trotz mehrfacher Versuche nicht reproduziert werden.
- ¹³⁾ Die Verwendung von Lewatit SC 104H führt zu besseren Ausbeuten (z. B. bei **1g**) als unter Verwendung des in Lit.⁹⁾ genannten Katalysators.
- ¹⁴⁾ Vu Moc Thuy und H. Normant, C.R. Acad. Sci., Ser. C **1971**, 273 (23), 1655.
- ¹⁵⁾ T. J. Prosser, J. Am. Chem. Soc. **83**, 1701 (1961).
- ¹⁶⁾ H. Plum, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen 1978.
- ¹⁷⁾ Auch mit geringeren Mengen K-*tert*-butylat ist eine Isomerisierung zu erzielen, jedoch verläuft die Reaktion wesentlich unvollständiger. Ein nahezu vollständiger Umsatz wird nur mit äquimolaren Mengen K-*tert*-butylat erreicht, wodurch wegen der nahe beieinander liegenden Siedepunkte von **1** und **2** die Trennprobleme bei der Aufarbeitung entfallen.
- ¹⁸⁾ C. Walling und L. Bollyky, J. Org. Chem. **28**, 256 (1963).
- ¹⁹⁾ A. Schriesheim, C. A. Rowe, Jr. und L. Naslund, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2111 (1963).
- ²⁰⁾ S. Bank, C. A. Rowe, Jr. und A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc. **85**, 2115 (1963).
- ²¹⁾ Man erhält *cis*- und *trans*- bzw. *E*- und *Z*-Gemische.
- ²²⁾ Für **1e** wurde CH₂Cl₂ als Wasserschlepper verwendet.
- ²³⁾ **1a** wird direkt aus dem Reaktionsgemisch bei 100 Torr abdestilliert.
- ²⁴⁾ **1a** kann bei Normaldruck destilliert werden. Wegen der spontanen Zersetzung des Rückstandes gegen Ende der Destillation³⁾ ist die Destillation bei vermindertem Druck jedoch besser.
- ²⁵⁾ Die C=C-Schwingung ist IR-inaktiv.
- ²⁶⁾ Mit Trifluoressigsäure ist eine Umlagerung bei Raumtemp. möglich.
- ²⁷⁾ Abgeänderte Reaktionsbedingungen: 12 h im Autoklaven bei 200°C.